

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/059760 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 2/06, 2/30, 4/02, 4/60, 10/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016645

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-375453  
2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): カネボウ株式会社 (KANEBO, LTD.) [JP/JP]; 〒131-0031 東京都墨田区墨田五丁目 17 番 4 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安東 信雄 (ANDO, Nobuo) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県防府市鐘紡町 5 番 2-1 1 Yamaguchi (JP). 田崎 信一 (TASAKI, Shinichi) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県防府市鐘紡町 6 番 9-4 0 6 Yamaguchi (JP). 山口 正起 (YAMAGUCHI, Masaki) [JP/JP]; 〒581-0075 大阪府八尾市渋川町 4 丁目 6 番 2 号 Osaka (JP). 羽藤 之規

(HATO, Yukinori) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県防府市鐘紡町 5 番 1-6 Yamaguchi (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

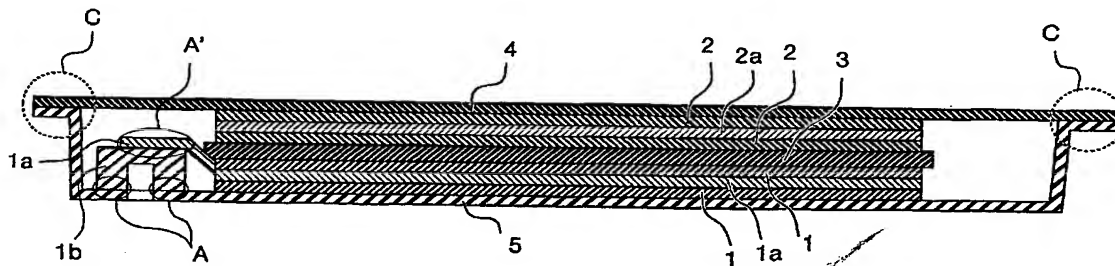
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 蓄電装置



(57) Abstract: Conventionally, it has been difficult for film batteries to exhibit a high output characteristic even though the energy density can be enhanced. According to the invention, the above problem is solved. A film battery comprises a storage body having a pair of a positive electrode and a negative electrode, and connection terminals for connection of the positive and negative electrodes to the outside. A part of the connection terminals are exposed, and the storage body is enclosed with a packaging film at least part of which is sealed. The storage battery is characterized in that the exposed portions of the connection terminals are present in the non-sealed portion. An electric apparatus equipped with the storage battery is also disclosed.

(57) 要約: フィルム型電池においてはエネルギー密度を高めることは可能であったものの、高い出力特性を得ることが困難であった。それに対し、1対の正極および負極を備える蓄電体と、前記正極および負極の外部への接続端子とを備え、前記接続端子の一部を露出させて、少なくとも一部がシールされている外装フィルムで前記蓄電体を密封したフィルム型蓄電装置であって、前記接続端子の露出部が非シール部に位置することを特徴とする、フィルム型蓄電装置、及びその蓄電装置を搭載した電気機器によって解決できる。

## 明 細 書

## 蓄電装置

## 技術分野

本発明は、フィルムで外装されたフィルム型電池に関し、より詳しくは気密性に優れ、且つコンパクトな設計が可能なフィルム型蓄電装置に関するものである。

## 背景技術

近年、導電性高分子、遷移金属酸化物等を正極とし、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた二次電池が、そのエネルギー密度が高いことから、Ni-Cd電池、鉛電池に代わる電池として提案されている。

しかしながら、これらの二次電池は、繰り返し充放電を行うと、正極あるいは負極の劣化による容量低下が大きく、実用には問題が残されている。特に、負極の劣化は、デントライトと呼ばれるこけ状のリチウム結晶の生成を伴い、充放電の繰り返しにより終局的にはデントライトがセパレーターを貫通し、電池内部でショートを引き起こし、場合によっては電池が破裂する等、安全面においても問題が生じることがあった。

そこで、上記の問題点を解決すべく、グラファイト等の炭素材料を負極に用い、正極に $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウム含有金属酸化物を用いた電池が提案されている。この電池は、電池組立後、充電することにより正極のリチウム含有金属酸化物から負極にリチウムを供給し、更に放電では負極リチウムを正極に戻すという、いわゆるロッキングチェア型電池であり、負極に金属リチウムを使用せずリチウムイオンのみが充放電に関与することから、リチウムイオン二次電池と呼ばれ、金属リチウムを用いるリチウム電池とは区別されている。この電池は、高電圧及び高容量、高安全性を有することを特徴としている。

上述のようにリチウムイオン二次電池は高容量であり有力な電源として研究され、主にノート型パソコンや携帯電話の主電源として実用化されている。中でも

携帯電話は小型化、軽量化が進み、主電源として用いられているリチウムイオン二次電池にも薄型化、軽量化が求められてきた。その結果、角型電池の外装ケースは鉄からアルミニウムへと転換され大幅な軽量化が進んでいる。更に、電池の厚みも4 mmや3 mmといった薄いものが要求されるようになり、アルミニウムのラミネートフィルムを外装材として用いたフィルム型電池の採用が加速されている。

また、環境問題がクローズアップされる中、太陽光発電や風力発電による再生可能エネルギーの貯蔵システムや、電力の負荷平準化を目的とした分散型電源、あるいはガソリン車にかわる電気自動車用の電源（メイン電源と補助電源）の開発が盛んに行われている。これまで自動車の電装設備の電源としては鉛電池が用いられていたが、最近ではパワーウィンドウやカーステレオなど車載装置や設備が高性能・高機能化してきたこともあり、エネルギー密度、出力密度の点から新しい電源が求められるようになってきている。これら大型の電池においても従来の円筒型や角型に加えて、より軽量化・コンパクト化を目指したラミネートフィルムタイプのものも開発されつつある。このような形状は家庭に設置されるロードコンディショナーや車載等のように限られたスペース内に設置しなければならない場合において、電池を配置する場所の制約が受けにくいため省スペース化に有効であり、実用化に向けた検討が進められている。

一般的に、フィルム型電池には外装材として外側にナイロンフィルム、中心にアルミニウム箔、そして内側に変性ポリプロピレン等の接着層を有した3層ラミネートフィルムが用いられている。ラミネートフィルムは中に入る電極等のサイズ、厚みに合わせて深絞りされているのが一般的であり、内部に正極、負極およびセパレータを積層または捲回したユニットを設置し、電解液を注液した後に2枚のラミネートフィルムを熱融着等により封止した構成となっている。

その際、ラミネートフィルムの間から電池の外部へ正極端子（主に厚さ数十～数百 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔）および負極端子（主に厚さ数十～数百 $\mu\text{m}$ のニッケル箔）が出ることになり、ラミネートフィルムの封止は正極端子、負極端子を挟

み込んだ状態で融着させる。封止を充分な状態とするため、上述のように端子として薄めの金属箔を用いたり、端子表面にエッチング処理を施したり、予めシーラントフィルムを貼る等の工夫もなされている。

また、電池は1セルのみでの使用もあるが、主には複数個組み合わせて使用される。この場合、フィルム型電池を積層し外部に張り出した端子を束ね、端子同士を導通させることになる。

第31図から第33図に、従来のフィルム型電池の具体例を示す。従来のフィルム型電池では、正極集電体(101a)と負極集電体(102a)がそれぞれ正極タブ(101b)と負極タブ(102b)に溶接されている。これら正極タブ(101b)と負極タブ(102b)は二枚の外装フィルムの間から外部へ出され、正極端子、負極端子となる。第31図から33には従来の一般的な構造を示している。正極集電体(101a)および負極集電体(102a)に溶接した正極タブ(101b)および負極タブ(102b)が直接外部端子として2枚のラミネートフィルムの間から出る構成となっている。

上述のようなフィルム型電池またはキャパシタにおいては、二枚の外装フィルムの間に端子が挟まれるため、段差が生じてしまい封止が困難となる。既に商品化されているリチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタのフィルム型電池も、封止に関しては必ずしも十分とはいえないのが実状である。

また、端子のエッチにはスリットによりバリが生じているため、熱融着により封止を行う際、端子(端子のバリ)とラミネートフィルムの中心層であるアルミニウム箔とが短絡しやすいという問題も抱えているのが実状である。

一方、前述した電気自動車用電源や風力発電、太陽光発電によるエネルギーを貯蔵する電源、ロードコンディショナーのような大型電池では高エネルギー密度・高出力特性が要求されることから円筒型や角型が検討され、一部実用化されているが、フィルム型電池においてはエネルギー密度を高めることは可能であったものの、高い出力特性を得ることが困難であった。ラミネートフィルムから出る端子は封止考慮するため上述のような薄い金属箔を用いており、端子自身

の抵抗が大きく寄与してしまうためである。

また、このような端子形状では外部に張り出した端子の占める体積が大きくなり、実際に自動車等に搭載した場合に余分なスペースを必要としてしまいエネルギー密度を低下させる原因となっていた。

上記のような状況の下、本発明は、液漏れ頻度が少なく、内部抵抗の低いフィルム型の蓄電装置を提供することを課題とする。また、本発明は、よりコンパクトに設計可能な蓄電装置を提供することを課題とする。また、本発明は、組電池として使用した場合に顕著な、端子によるエネルギー密度のロスを極力低下させ、高エネルギー密度を有する蓄電装置を提供することを課題とする。

さらに、本発明は、充放電特性に優れた有機電解質電池またはキャパシタを提供することを課題とする。また、本発明は、長期に亘って充放電が可能で、安全性に優れた蓄電装置を提供することを課題とする。また、本発明は、製造が容易な蓄電装置を提供することを課題とする。

これらの蓄電装置には、通常の電極活物質が用いられてもよいが、特公平 1-44212 号公報、特公平 3-24024 号公報等に記載されているポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体をも用いることができる。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を続けたところ、端子の配備を、外装フィルムのシール部から露出させるのではなく、セル本体の非シール部に露出させるという着想を得、係る着想を発展させ、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、次の通りである。

〔1〕 少なくとも 1 対の正極および負極を備える蓄電体と、前記正極および負極の外部への接続端子とを備え、前記接続端子の一部を露出させて、少なくとも一部がシールされている外装フィルムで前記蓄電体を密封したフィルム型蓄電装置であって、前記接続端子の露出部が非シール部に位置することを特徴とする、フィルム型蓄電装置。

〔２〕 前記接続端子の露出部が、端子の内部に形成されている、上記〔１〕に記載のフィルム型蓄電装置。

〔３〕 前記接続端子の内部露出部がめくら穴である、上記〔２〕に記載のフィルム型蓄電装置。

〔４〕 前記接続端子の内部露出部が貫通孔である、上記〔２〕に記載のフィルム型蓄電装置。

〔５〕 前記正極および負極の各接続端子が、同一端子支持体に固定されており、且つ該端子支持体が外装フィルム内面に一体的に固定されていることを特徴とする、上記〔１〕に記載のフィルム型蓄電装置。

〔６〕 正極活物質がリチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質であり、前記負極活物質の単位重量当たりの静電容量が前記正極活物質の単位重量当たりの静電容量の３倍以上を有し、正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きく、負極にリチウムを予め担持させるリチウム極を蓄電体が設けられたことを特徴とする、上記〔１〕から〔５〕のいずれか一項に記載のフィルム型蓄電装置。

〔７〕 前記蓄電体が正極集電体および負極集電体を備え、各集電体は表裏面に貫通する孔を有しており、負極に対向する位置に設けられ電気化学的に負極にリチウムを供給可能な前記リチウム極を備える、上記〔６〕に記載のフィルム型電送装置。

〔８〕 負極の活物質が、水素原子／炭素原子の原子比が $0.50 \sim 0.05$ であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体である、上記〔６〕または〔７〕に記載のフィルム型蓄電装置。

〔９〕 上記〔１〕から〔８〕に記載の蓄電装置を搭載した電気機器。

本発明のフィルム型蓄電装置は、フィルムで外装された蓄電装置である。蓄電装置とは、電気エネルギーを蓄積できる装置であり、少なくとも一度は放電可能な装置である。すなわち、電池についていえば一次電池、二次電池の何れも含まれ、さらに、キャパシタも蓄電装置に含まれる。本発明のフィルム型蓄電装置は、

少なくとも1対の正極および負極を備える蓄電体と、前記正極および負極の外部への接続端子とを備え、前記接続端子の一部を露出させて、少なくとも一部がシールされている外装フィルムで前記蓄電体は密封されており、前記端子の露出部が非シール部に位置することを特徴とする。

すなわち、従来のフィルム電池の接続端子が二枚の外装フィルムの間から外部に現れており、接続端子を挟んだ状態で外装フィルムのシールがなされていたのに対し、本発明のフィルム型蓄電装置では二枚に重ね合わさったフィルムの間には何も挟まっていない。本発明では、電気の入出力口となる接続端子の露出部は、外装フィルムで蓄電体を密封するために封止する部分（すなわちシール部）ではない部分に位置する。従って、外装フィルムによる封止は簡便に行うことができると共に気密性が高く、また接続端子と外装フィルム内に用いられるアルミニウムとの短絡が生じるおそれは極めて低い。

外装フィルムでは、少なくとも一部がシールされて、蓄電体などの内容物が密封される。下記実施例および図面に示される例では、外装フィルムとして2枚一組のものをを用い、それらを内容物を覆うようにして重ね、重ねた外周部を熱融着することにより、内容物を密封している。実施例等ではシート状のフィルム部材を用い四辺を熱融着させているが、本発明では外装フィルムの形状に特に限定はなく、実施例等にしたシート状のフィルム部材の他、筒状や袋状に予め成形済みのフィルム部材を用いてもよい。筒状成形フィルム部材を用いる場合には、相対向する二辺を熱融着させることによって、内容物が密閉される。また、袋状フィルム部材を用いる場合には、開口している一辺をヒートシールすることによって、内容物が密閉される。

正極および負極の外部への接続端子の露出部がそれぞれ非シール部に位置するということを、正極端子についてより具体的に説明すると、例えば以下の構成となる。外装フィルム面のコーナーに接続端子取り出し用の穴を明け、電池厚みの半分程度アルミニウム板を内側からその穴を覆うように熱融着等により固定し、その金属面に正極集電体を直接超音波溶接したり、もしくは正極集電体に正極リ

ード端子を溶接した後に接続端子であるアルミニウム板と正極リード端子とが超音波溶接等の手段により溶接が施された構成である。そして、外装フィルム面のコーナーに明けられた穴から外部に露出するアルミニウム板表面に、板を貫通しないネジを切っておくことによりリード線を直接ビス止め等により固定が可能となる。

上記構成において、アルミニウム板と外装フィルムのシール部に十分な面積が確保できれば完全な封止が簡便にできる。また、従来の構成では接続端子として薄い金属箔を電池内部から取り出しているため、電池内部の電極集電体からリード線を取り付ける端子までの距離が長くなり、端子自身の抵抗値が高くなっていた。しかし、上記本発明の構成の場合、アルミニウム板に直接集電体が溶接されているので、電池内部の電極集電体からリード線までの距離はアルミニウム板の厚み分しかなく抵抗値は極めて小さい値となる。

接続端子の好ましい形態としては、接続端子の露出部が端子の内部に形成されている形態が挙げられる。より具体的には、接続端子の内部露出部が、めくら穴の内面として形成される形態、あるいは、接続端子の内部露出部が、貫通孔の内面として形成される形態などが挙げられる。また、他の好ましい形態として、正極および負極の各接続端子が、同一端子支持体に固定されており、且つ該端子支持体が外装フィルム内面に一体的に固定されている形態が挙げられる。端子支持体を用いることにより端子部分の強度を向上させることができる。なお、正極端子および負極端子のサイズは特に限定されないが、限られたセル容積内において充分気密性がとれる範囲で、できるだけ小さい方が容量を確保する上では好ましいが、集電体との接触抵抗（溶接抵抗）を小さくする上では、大きい方が好ましく、設計するセルの特性に応じて適宜選定される。

また、本発明の蓄電装置では、上記のように接続端子が外装フィルムの張り合わせ部から突出する形態をとらないので、よりコンパクトに設計可能である。さらに、本発明を蓄電装置の具体的な形態の1つである組電池について適用した場合、電池間の接続は接続端子間をリード線で接続するだけなので、電池外に張り



出した端子がなくコンパクトな組電池となる。また、接続端子が、セルの表裏を貫通する貫通孔を備えるものを採用することにより、複数電池を積層させこの貫通孔に銅製の棒を貫通させることにより、組電池にする際の接続を容易に行うことができ、且つ、コンパクト設計が可能となるのである。ただし、電池は並列接続か直列接続かにより積層のさせ方は異なる。なお、本明細書において、蓄電体を外装フィルムで密封した1ユニットを「セル」という場合がある。

上記のように本発明は、接続端子による抵抗の増大、エネルギー密度の低下を抑制することができるため、高出力、高容量が求められる蓄電装置について好ましく適用される。具体的には、高出力、高エネルギー密度という特性を有するリチウムイオン蓄電装置などに好適に適用される。

「正極」とは、放電の際に電流が流れ出る側の極であり、「負極」とは放電の際に電流が流れ込む側の極をいう。本発明の蓄電装置において用いられる正極活物質および負極活物質としては特に限定されるものではなく、一般に電池あるいはキャパシタに用いられる電極材料を使用することが可能である。本発明の好ましい形態としては、例えば、正極活物質リチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持可能な物質、負極活物質にリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質を用い、負極活物質の単位重量当たりの静電容量が正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上を有し、且つ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きく、充電前の負極に予めリチウムを担持させるリチウム極を設ける構成をとる形態があげられる。このような形態を採った場合、高電圧且つ高容量の蓄電装置が得られる。なお、本明細書中では、このような構成を有する本発明の一実施形態を、リチウムイオン蓄電装置における第1の実施形態という場合がある。

一般的にキャパシタは正極、負極に同じ活物質（主に活性炭）をほぼ同量用いている。正極、負極に用いている活物質はセル組立時には約3Vの電位を有しており、充電することにより正極表面にはアニオンが電気二重層を形成して正極電位は上昇し、一方負極表面にはカチオンが電気二重層を形成して電位が下降することになる。逆に放電時には正極からアニオンが、負極からはカチオンがそれぞ

れ電解液中に放出され電位はそれぞれ下降、上昇し、3 V 近傍に戻ってくる。つまり、正極、負極の充放電カーブの形は3 V を境にほぼ線対称になっており、正極の電位変化量と負極の電位変化量はほぼ同じである。また、正極はほぼアニオンのみ、負極はほぼカチオンのみの出入りとなっている。

一方、リチウムイオン蓄電装置における第1の実施形態を備える蓄電装置は、正極にはリチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持可能な活物質を用いており、これは従来の電気二重層キャパシタの正極、負極に用いられている活性炭であってもよい。そして電解質部にはリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を用い、負極としては正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上の静電容量を有し、且つ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きく、例えば充電前の負極にリチウムを予め担持させるリチウム極が蓄電体に設けられ、充電前の負極に予めリチウムが担持できる設計になっている。本発明の蓄電装置は以下の3つの機序により高容量化が達成されるのである。

まず第一には、正極の単位重量当たりの静電容量に対して大きな単位重量当たりの静電容量を持つ負極を用いたことにより、負極の電位変化量を変えずに負極活物質重量を減らすことが可能となるため、正極活物質の充填量が多くなりセルの静電容量および容量が大きくなるのである。また別の設計によっては、負極の静電容量が大きいために負極の電位変化量が小さくなり、結果的に正極の電位変化量が多くなりセルの静電容量および容量が大きくなる。

第二には、負極容量として必要な容量を得るために所定量のリチウムを予め負極に担持させることにより、セル組立時の正極電位が約3 V であるのに対して負極電位が3 V よりも低くなることである。

当該実施形態において「充電前に負極に予めリチウムが担持」とあるが、これは、蓄電装置の充電を行う前に既に負極にリチウムを担持させていることであり、充放電により供給されるリチウムを担持させることではない。負極にリチウムを予め担持させる方法については後述する。

電解液が酸化分解するまでセルの電圧を上昇させた場合の電圧は正極電位によ

りほぼ決定される。通常のセル構成を有する蓄電装置に比較して、リチウムを予め担持させた構成を備えた本発明の蓄電装置の方が耐電圧が高くなるが、これは負極電位が低いためである。言い換えるならば、通常のキャパシタの使用電圧が2.3～2.7V程度であるのに対し、本発明の上記のような実施形態によれば3V以上に高く設定でき、エネルギー密度が向上するのである。

そして第三としては、負極電位が低いことによる正極の容量増大が挙げられる。負極電位が低いことにより正極の放電における電位変化量を更に大きくすることが可能となる。設計次第では放電末期に正極電位は3Vを下回り、例えば2Vまで放電電位を下げることも可能となる（これは、3V放電までは主にアニオンの放出が起こり、3V以下ではリチウムイオンが担持され電位が低下している）。

従来の電気二重層キャパシタでは放電時に正極電位は約3Vまでしか電位が下がらないが、これはその時点で負極電位も3Vとなり、セル電圧が0Vになるためである。すなわち、正極電位が2Vまで低下できる本発明の上記のような実施形態は3Vまでしか低下できない従来の電気二重層キャパシタの構成より高容量になるのである。

ここで、本明細書において静電容量、容量については次のように定義する。セルの静電容量とは、セルの単位電圧当たりセルに流れる電気量（放電カーブの傾き）を示し単位はF（ファラッド）、セルの単位重量当たりの静電容量とはセルの静電容量に対するセル内に充填している正極活物質重量と負極活物質重量の合計重量の除で示される（単位はF/g）。また、正極あるいは負極の静電容量とは、正極あるいは負極の単位電圧当たりセルに流れる電気量（放電カーブの傾き）を示し、単位はF、正極あるいは負極の単位重量当たりの静電容量とは正極あるいは負極の静電容量をセル内に充填している正極あるいは負極活物質重量の除で示される値であり、単位はF/gである。

更にセル容量とは、セルの放電開始電圧と放電終了電圧の差、すなわち電圧変化量とセルの静電容量の積であり単位はC（クーロン）であるが、1Cは1秒間に1Aの電流が流れたときの電荷量であるので本特許においては換算してmAh

表示することとした。正極容量とは放電開始時の正極電位と放電終了時の正極電位の差（正極電位変化量）と正極の静電容量の積であり単位はCまたはmA h、同様に負極容量とは放電開始時の負極電位と放電終了時の負極電位の差（負極電位変化量）と負極の静電容量の積であり単位はCまたはmA hである。これらセル容量と正極容量、負極容量は一致する。

本発明におけるリチウムイオン蓄電装置において、予め負極にリチウムを担持させる手段は特に限定されないが、例えば本リチウムイオン蓄電装置とは別に金属リチウムなどリチウムを供給可能なものをリチウム極として、所定量リチウムを負極に担持させた後、本リチウムイオン蓄電装置に組み入れる方法が挙げられる。このとき、負極とリチウム極は物理的な接触（短絡）でも良いし、電気化学的に担持させてもよい。

また、別の手段として、工業的により簡便な方法としては、セル内に配置した金属リチウムから負極へ担持させる方法が挙げられる。

通常、蓄電装置は高い出力特性を得る為に正極および負極をセパレータを介して捲回する、あるいは多層に積層しているのが一般的である。多層構造の蓄電体では正極および負極における電子の移送媒体となる正極集電体および負極集電体が備えられる。本発明においては、正極集電体および負極集電体は特に限定されないが、正極および負極が多層構造を有し、リチウム極が設けられる蓄電体の場合、前記蓄電体が正極集電体および負極集電体を備え、各集電体は表裏面に貫通する孔を有しており、前記リチウム極が負極に対向する位置に設けられ電気化学的に負極にリチウムを供給可能な形態とすることが好ましい（第2の実施形態という）。この場合、正極集電体および負極集電体として例えばエキスパンドメタルのように表裏面を貫通する孔を備えた材料を用い、リチウムを負極あるいは正極に対向させて配置し、且つ電極を巻回もしくは積層した最外周などの蓄電体の一部に配置することが工業的生産上に最も簡便であり、よりスムーズに負極にリチウムを担持させることができ好適である。リチウムは負極全面に貼り付けてもよいが、高い出力特性を得るために電極を薄く作製している場合、貼りつけるリチ

ウムも薄くなる。

本発明の好ましい一実施形態においては、上記のように、それぞれに表裏面を貫通する孔を備えているものが好適であり、例えばエキスパンドメタル、パンチングメタル、網、発泡体等を挙げることができる。この貫通孔の形態、数等は特に限定されず、後述する電解液中のリチウムイオンが電極集電体に途断されることなく電極の表裏間を移動できるように、適宜設定することができる。

この電極集電体の気孔率を、 $\{1 - (\text{集電体重量} / \text{集電体真比重}) / (\text{集電体見かけ体積})\}$ の比を百分率に換算して得られるものと定義する。この気孔率が高い場合、負極にリチウムを担持させる時間が短く、ムラも生じにくく望ましいが、その開口部に活物質に保持させることが困難であり、また、電極の強度が弱いいため電極作成歩留まりが低下してしまう。更に、開口部、特にエッジの活物質は脱落を起こしやすく、電池の内部短絡を引き起こす要因となる。

一方、気孔率が低い場合、負極にリチウムを担持させるまでに時間がかかるものの、電極の強度が強く、活物質の脱落も起こりにくいため電極歩留まりも高くなる。集電体の気孔率や孔径は電池の構造（積層タイプや捲回タイプなど）や生産性を考慮し、適宜選定することが望ましい。

また、電極集電体の材質としては、一般に有機電解質電池に提案されている種々の材質を用いることができ、正極集電体にはアルミニウム、ステンレス等、負極集電体にはステンレス、銅、ニッケル等をそれぞれ用いることができる。

本発明の第2の実施形態の蓄電装置において、セル内に配置されたりチウムとの電気化学的接触により担持する場合のリチウムとは、リチウム金属あるいはリチウム-アルミニウム合金のように、少なくともリチウムを含有し、リチウムイオンを供給することのできる物質をいう。

また、本発明の好ましい他の実施形態としては、キャパシタは正極と負極を捲回させる、あるいは、板状の正極および負極等を重ねる等して、断面が3層以上積層されたセル構成を有するような蓄電体を備える蓄電装置が挙げられる。このような蓄電体は、キャパシタのセル単位体積あたりの電極面積の大きなセル構成

であるため、コイン型電池とは異なり出力の大きな高電圧キャパシタが得られるのである。

本発明に用いられる正極活物質としては、リチウムイオンと例えばテトラフルオロボレートのようなアニオンを可逆的に担持できるものであれば特に限定されず、好ましい物質としては、例えば、活性炭、導電性高分子、ポリアセン系物質等を挙げることができる。そして、これらの中でも、水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体（以下、「PAS」という）を用いることが、高容量を得ることができる点でより好ましい。下記にて詳説するが、PASは、例えば芳香族系縮合ポリマーを熱処理して得られる。

また、本発明における負極活物質は、リチウムを可逆的に担持できるものであれば特に限定はされず、好ましい物質としては例えばグラファイトやハードカーボン、コークスなど種々の炭素材料、ポリアセン系物質、錫酸化物、珪素酸化物等を挙げることができる。中でも上述PASを用いた場合、高容量が得られる点でより好ましい。本発明者等はPASに400mAh/gのリチウムを担持（充電）させた後に放電させると650F/g以上の静電容量が得られ、また、500mAh/g以上のリチウムを充電させると750F/g以上の静電容量が得られることを見出した。

一般的な電気二重層キャパシタの正極、負極の単位重量当たりの静電容量は60～200F/g程度であることからPASが非常に大きな静電容量を持つことがわかる。用いた正極の静電容量を考慮し、負極へのリチウムの充電量を適切に制御することにより正極単位重量当たり静電容量の3倍以上の静電容量を確保し、且つ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きくなる組み合わせがよりよい効果が得られ好ましい。

負極の単位重量当たりの静電容量が正極の単位重量当たりの静電容量の3倍未満である場合は、正極、負極に同じ活物質をほぼ同量用いた従来の電気二重層キャパシタに対して容量の増加が小さいので、簡便なセル構成である従来の電気二

重層キャパシタの方が有利であると考えられる。

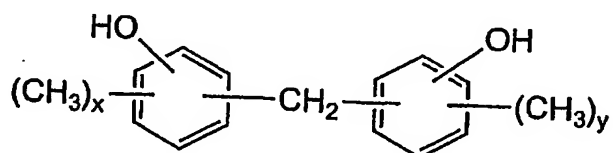
また、負極の単位重量当たりの静電容量が正極の単位重量当たりの静電容量の3倍以上であっても、正極活物質重量が負極活物質重量より小さい場合は同様に従来の電気二重層キャパシタに対して容量の増加が小さくなる。

本発明の好ましい形態において、PASの如くりチウムの挿入に伴ない、電位がなだらかに低下し、また、リチウムの脱離に伴なって電位が上昇するいわゆるアモルファス構造を有する活物質を負極に用いた場合、担持させるリチウム量を増加させるほど電位が低下するので、得られる蓄電装置の耐電圧（充電電圧）が高くなり、また、放電における電圧の上昇速度（放電カーブの傾き）が低くなるため、容量が若干大きくなる。よって、求められる蓄電装置の使用電圧に応じて、リチウム量は活物質のリチウム吸蔵能力の範囲内にて適宜設定することが望ましい。

また、PASはアモルファス構造を有することから、リチウムイオンの挿入・脱離に対して膨潤・収縮といった構造変化がないためサイクル特性に優れ、またリチウムイオンの挿入・脱離に対して等方的な分子構造（高次構造）であるため急速充電、急速放電にも優れた特性を有することから負極材として好適である。

PASの前駆体である芳香族系縮合ポリマーとは、芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である。芳香族炭化水素化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール等の如き、いわゆるフェノール類を好適に用いることができる。例えば、下記式

（化1）



（ここで、xおよびyはそれぞれ独立に、0、1または2である）

で表されるメチレン・ビスフェノール類であることができ、あるいはヒドロキシ・ビフェニル類、ヒドロキシナフタレン類であることもできる。これらの中でも、実用的にはフェノール類、特にフェノールが好適である。

また、上記芳香族系縮合ポリマーとしては、上記のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物の1部をフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物、例えばキシレン、トルエン、アニリン等で置換した変成芳香族系縮合ポリマー、例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物を用いることもできる。更に、メラミン、尿素で置換した変成芳香族系ポリマーを用いることもでき、フラン樹脂も好適である。

上記アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒドを使用することができ、これらの中でもホルムアルデヒドが好適である。また、フェノールホルムアルデヒド縮合物としては、ノボラック型またはレゾール型あるいはこれらの混合物のいずれであってもよい。

上記不溶不融性基体は、上記芳香族系ポリマーを熱処理することにより得られるものであり、前記のポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体は、すべて用いることができる。

本発明に用いる不溶不融性基体は、例えば次のようにして製造することもできる。すなわち、上記芳香族系縮合ポリマーを、非酸化性雰囲気下（真空も含む）中で400～800°Cの適当な温度まで徐々に加熱することにより、水素原子／炭素原子の原子比（以下H／Cと記す）が0.5～0.05、好ましくは0.35～0.10の不溶不融性基体を得ることができる。

また、特公平3-24024号公報等に記載されている方法で、600m<sup>2</sup>/g以上のBET法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。例えば、芳香族系縮合ポリマーの初期縮合物と無機塩、例えば塩化亜鉛を含む溶液を調製し、該溶液を加熱して型内で硬化する。

かくして得られた硬化体を、非酸化性雰囲気下（真空も含む）中で、350～800°Cの温度まで、好ましくは400～750°Cの適当な温度まで徐々に



加熱した後、水あるいは希塩酸等によって十分に洗浄することにより、上記H/Cを有し、且つ例えば $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のBET法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。

本発明に用いる不溶不融性基体は、X線回折(CuK $\alpha$ )によれば、メイン・ピークの位置は $2\theta$ で表して $24^\circ$ 以下に存在し、また該メイン・ピークの他に $41^\circ\sim 46^\circ$ の間にブロードな他のピークが存在するものである。すなわち、上記不溶不融性基体は、芳香族系多環構造が適度に発達したポリアセン系骨格構造を有し、且つアモルファス構造をとると示唆され、リチウムを安定にドーピングすることができることから、リチウムイオン蓄電装置用の活物質として有用である。

本発明における正極あるいは負極電極は、粉末状、粒状、短繊維状等の成形しやすい形状にある正極あるいは負極活物質をバインダーで成形したものとすることが好ましい。バインダーとしては、例えばSBR等のゴム系バインダーやポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができ、これらの中でもフッ素系バインダーを用いることが好ましい。特に、フッ素原子/炭素原子の原子比(以下、F/Cと記す)が $1.5$ 未満 $0.75$ 以上であるフッ素系バインダーを用いることが好ましく、 $1.3$ 未満 $0.75$ 以上のフッ素系バインダーを用いることが更に好ましい。

上記フッ素系バインダーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-3フッ化エチレン共重合体、エチレン-4フッ化エチレン共重合体、プロピレン-4フッ化エチレン共重合体等が挙げられ、更に主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いることができる。

上記ポリフッ化ビニリデンの場合、F/Cは $1$ であり、フッ化ビニリデン-3フッ化エチレン共重合体の場合、フッ化ビニリデンのモル分率が $50\%$ のとき、 $80\%$ のとき、それぞれF/Cは $1.25$ 、 $1.1$ となる。更に、プロピレン-4フッ化エチレン共重合体の場合、プロピレンのモル分率が $50\%$ のとき、F/C

Cは0.75となる。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンのモル分率が50%以上のフッ化ビニリデン-3フッ化エチレン共重合体が好ましく、実用的にはポリフッ化ビニリデンが好ましく用いられる。

また、上記正極あるいは負極活物質に、必要に応じてアセチレンブラック、グラファイト、金属粉末等の導電材を適宜加えてもよい。導電材の混合比は、上記活物質の電気伝導度、電極形状等により異なるが、活物質に対して2~40%の割合で加えることが適当である。

本発明の蓄電装置において、電解質部は電解質と電解質が溶解可能な媒体により構成され、より具体的には、電解質を溶媒に溶解させた電解液などとして構成される。電解液を構成する溶媒として好ましくは、例えば、非プロトン性有機溶媒が採用される。この非プロトン性有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等が挙げられる。更に、これら非プロトン性有機溶媒の二種以上を混合した混合液を用いることもできる。

また、上記の単一あるいは混合の溶媒に溶解させる電解質は、リチウムイオンを生成しうる電解質であれば、あらゆるものを用いることができる。このような電解質としては、例えば $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等が挙げられる。

上記の電解質および溶媒は、十分に脱水された状態で混合され、電解液とするのであるが、電解液中の電解質の濃度は、電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも0.1モル/l以上とすることが好ましく、0.5~1.5モル/lの範囲内とすることが更に好ましい。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るセル内の正極端子、負極端子の形状および配置の第1の例を、下側の外装フィルムを透視して見た底面図である。

第2図は、第1図の例におけるI-I'線に沿う断面を示す図である。

第3図は、第1図の例におけるII-II'線に沿う断面を示す図である。

第4図は、第1図の例におけるIII-III'線に沿う断面を示す図である。

第5図は、第1図の例におけるIV-IV'線に沿う断面を示す図である。

第6図は、本発明に係るセル内の正極端子、負極端子の形状および配置の第2の例を、下側の外装フィルムを透視して見た底面図である。

第7図は、第6図の例におけるII-II'線に沿う断面を示す図である。

第8図は、本発明に係るセル内の正極端子、負極端子の形状の第3の例を、下方から見た斜視図である。

第9図は、本発明に係るセル内の正極端子、負極端子の形状の第3の例を、下側の外装フィルムを透視して見た底面図である。

第10図は、第9図の例におけるV-V'線に沿う断面を示す図である。

第11図は、第9図の例におけるIV-IV'線に沿う断面を示す図である。

第12図は、正極端子および負極端子を端子支持体に担持させた、本発明に係るセル内の正極端子、負極端子の形状の第4の例を示す図である。

第13図は、正極端子および負極端子を端子支持体に担持させる、他の例を示す図である。

第14図は、第12図に示される端子支持体に担持された正極端子および負極端子を設けた、本発明の第4の例を、下側の外装フィルムを透視して見た底面図である。

第15図は、第14図の例におけるII-II'線に沿う断面を示す図である。

第16図は、リチウム極等を設けた例を、下側の外装フィルムを透視して見た底面図である。

第17図は、第16図のIV-IV'線に沿う断面を示す図である。

第18図は、セル内の積層電極配置の第1の例を示す図である。

第19図は、セル内の積層電極配置の第2の例を示す図である。

第20図は、セル内の積層電極配置の第3の例を示す図である。

第 2 1 図は、本発明に係る、セル内の電極等を捲回電極配置とした、第 1 の例を、下側の外装フィルムを透視して見た底面図である。

第 2 2 図は、第 2 1 図に示す例の I - I' 線に沿う断面を示す図である。

第 2 3 図は、第 2 1 図に示す例の I V - I V' 線に沿う断面を示す図である。

第 2 4 図は、本発明に係る、セル内の電極等を捲回電極配置とした、第 2 の例を、下側の外装フィルムを透視して見た底面図である。

第 2 5 図は、第 2 4 図に示す例の I - I' 線に沿う断面を示す図である。

第 2 6 図は、第 2 4 図に示す例の I V - I V' 線に沿う断面を示す図である。

第 2 7 図は、本発明に係る、セル内の積層用電極集電体の端子溶接部の形状と積層方向の第 1 の例を示す展開斜視図である。

第 2 8 図は、本発明に係る、セル内の積層用電極集電体の端子溶接部の形状と積層方向の第 2 の例を示す展開斜視図である。

第 2 9 図は、本発明に係る、フィルム型電池を組電池にする際の例を示す図である。

第 3 0 図は、従来型の外部接続端子を有するフィルム型電池を組電池にする際の例を示す図である。

第 3 1 図は、従来のフィルム型電池内の正極端子、負極端子の形状および配置の例を示す説明図である。

第 3 2 図は、第 3 1 図に示される例の V I I - V I I' 線に沿う断面を示す図である。

第 3 3 図は、第 3 1 図に示される例の V I - V I' 線に沿う断面を示す図である。

以下に、各図に付与されたそれぞれの符号を説明する。1 は正極、2 は負極、1 a は集電体 (正極)、2 a は集電体 (負極)、1 b は正極端子、2 b は負極端子、1 c はリード線固定用ネジ部 (正極)、2 c はリード線固定用ネジ部 (負極)、3 はセパレーター、4 は外装ラミネートフィルム、5 は外装ラミネートフィルム (深絞り)、6 は端子支持体、7 はリチウム極、7 a はリチウム極集電体、7 b はリチウム極リード端子 (引き出し部)、8 は導線、8 a は導線、9 は電極捲回ユニット、

10は本発明のフィルム型セルの積層ユニット、11は一般的なフィルム型セルの積層ユニット、12は導電性の棒、101は正極、102は負極、101aは正極集電体、102aは負極集電体、101bは正極タブ、102bは負極タブ、103はセパレーター、104は外装ラミネートフィルム、105は外装ラミネートフィルム（深絞り）、110はセル、111は組電池を示す。

また、Aは正極端子と外装フィルムの熱融着部、Bは負極端子と外装フィルムの熱融着部、Cは外装フィルムの熱融着部、A'は正極集電体の端子溶接部と正極端子の溶接部、B'は負極集電体の端子溶接部と負極端子の溶接部、Eは正極端子または負極端子と外装ラミネートフィルムの熱融着部を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態の一例について、図面を参照しながらより詳細に説明する。第1図から第5図は、2枚のラミネートフィルム、外装フィルム（4）および外装フィルム（5）を端部で重ね合わせて熱融着された構成の本発明のフィルム型蓄電装置の一例を示す図である。第1図は、外装フィルム（5）を透視して見た底面図である（なお、ハッチングは各層等の区別のために入れてある）。第2図は、I-I'線に沿う断面図である。第3図は、II-II'線に沿う断面図である。第4図は、III-III'線に沿う断面図である。第5図は、IV-IV'線に沿う断面図である。

第1図から第5図で示される蓄電装置では、正極および負極の接続端子が各々外装フィルム（4）又は（5）の表面から外部へ露出している。正極端子（1b）および負極端子（2b）は、めくら穴を有し、めくら穴内面が外部に露出しており、外部と接続可能になっている。

より詳しく、接続端子、すなわち正極端子（1b）および負極端子（2b）について説明する。正極端子（1b）および負極端子（2b）はそれぞれ外装フィルム（5）の（A）および（B）において熱融着されている（第3図から第5図）。外装フィルム（5）の（A）および（B）にはリード線固定用のネジ部（1c）、

(2c) がセル外部に露出するよう穴が明けられている。第1図から第5図で示される例では外装フィルム(5)に正極(1)、負極(2)およびセパレータ(3)の厚み分のエンボス成形を施しているが、外装フィルム(4)、(5)のいずれか、または両方にエンボス成形を施して構わない。そして、外装フィルム(4)、(5)は(C)にて熱融着し封止を行っている。

第1図から第5図の例に示すように、正極集電体(1a)の両面に成形された正極(1)と負極集電体(2a)の両面に成形された負極(2)とは、セパレーター(3)を介し積層されている。このセパレーター(3)は、電解液あるいは電極活物質等に対して耐久性のある連通気孔を有する電子伝導性のない多孔体等からなり、通常はガラス繊維、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等からなる布、不織布あるいは多孔体が用いられる。セパレーター(3)の厚みは、キャパシタの内部抵抗を小さくするために薄い方が好ましいが、電解液の保持量、流通性、強度等を勘案して適宜設定することができる。

そして、セパレーター(3)には電解液が含浸されており、該電解液には、正極および負極に担持されうるイオンを生成しうる後述の化合物が非プロトン性有機溶媒に溶解されている。電解液は、通常液状であってセパレーター(3)に含浸されるが、セパレーター(3)を用いない場合等には、ゲル状または固体状を用いることもできる。

上記正極集電体(1a)および負極集電体(2a)は、それぞれが表裏面を貫通する孔(図示せず)を備えており、それぞれにセルの正極端子(1b)および負極端子(2b)が(A')および(B')にて接続されている。

上記のような構成を採用することにより、外装フィルムの重ね合わせの間から接続端子を突出させるのではないため、外装フィルムのシール部の気密性を高く維持することができ、また耐久性も高い。また、外部に接続端子を突出させずにすむため、蓄電装置全体としての大きさをよりコンパクトにすることができる。また、正極および負極から接続端子までの距離を短くすることが可能であり、距離が伸びることによる抵抗の増加を抑制することができる。

以下、さらに他の例を順次説明していくが、それぞれ特徴部分を中心に説明し、同様の構成については説明を省略する。

第6図および第7図には、正極および負極の外部端子が各々フィルム面から外部へ露出した他の例を示している。外装フィルム(4)および(5)のサイズが第1図と同じ場合、第6図等に表示される様に、正極端子(1b)および負極端子(2b)は同一辺に設置する方が、電極サイズを大きくできるため容量が大きくなるといえる点で好適である。

第8図から第11図には、貫通孔を有する接続端子を設けた例を示す。第8図から第11図に示す正極端子(1b)および負極端子(2b)は、それぞれ(A)および(B)にて外装フィルム(4)及び(5)に熱融着されると共に、正極集電体(1a)、負極集電体(2a)とそれぞれ(A')と(B')にて例えば超音波溶接されている。そして、表面から裏面へ貫通する穴を有した構造をしている。第1図から第5図に示した形態で得られる効果の他、後述するが、複数のセルを組み合わせる蓄電装置とする場合、よりコンパクトにすることができる。

また、第12図から第15図は、正極端子(1b)および負極端子(2b)の他の例であるが、これは正極端子(1b)および負極端子(2b)を単独で外装フィルムに熱融着するのではなく、端子支持体(6)に固定して全体を外装フィルムに熱融着する場合の例である。この際、正極端子(1b)および負極端子(2b)と端子支持体(6)は隙間が出来ない様固定する事が望ましい。端子を支持体に固定して全体を外装フィルムに熱融着することにより、リード線を端子にピス止めする際、外装フィルムの熱融着部の強度が高くなり好適である。

第16図および第17図には、リチウム極(7)、リチウム極集電体(7a)およびリチウム端子(7b)を設けた例を示す。第17図は、第16図におけるI-V-I'線に沿う断面を示す図である。第17図に示されるように、リチウム極(7)は負極集電体(2a)の上に積層されたセパレーター(3)の上に積層され、さらにリチウム極集電体(7a)が積層されている。リチウム極集電体(7a)は、リチウム端子(7b)に(D')にて例えば超音波溶接されている。リチ

ウム端子（7 b）は、（D）にて外装フィルム（5）に融着されて固定されている。リチウム端子（7 b）は、めくら穴を有し、めくら穴内面が外部に露出している。このように外部と接続可能なリチウム端子を設けることにより、リチウム極に電荷をかけて、リチウム極から負極にリチウムを強制的にドーピングさせる処理を簡便に行うことができる。

第18図から第20図には、リチウム極を有する有機電解質キャパシタにおいて、セル内にリチウムを配置し、複数組の正極板、セパレーター、負極板を順次積層してなる、実施形態をそれぞれ示している。

第18図は、上記タイプのキャパシタのセル内における電極配置の一例を示している。この図に示すように、負極集電体（2 a）の両面に成形された負極（2）と、ステンレスメッシュ、銅エキスパンドメタル等のリチウム金属集電体（7 a）に圧着されたリチウム金属（7）とが導線（8 a）により接続されており、リチウム金属（7）は、積層ユニットの下部に配置されている。

負極集電体（2 a）とリチウム金属集電体（7 a）は直接溶接することもできる。また、正極集電体（1 a）の両面に成形された正極（1）と上記負極（2）とは、セパレーター（3）を介し積層されている。

上記負極集電体（2 a）および正極集電体（1 a）は、それぞれが表裏面を貫通する孔（図示せず）を備えており、それぞれにセルの負極端子および正極端子に接続されている。

第19図は、上記キャパシタのセル内における電極配置の他の例を示している。このキャパシタにおいては、リチウム金属集電体（7 a）に圧着されたリチウム金属（7）を、積層ユニットの上部および下部にそれぞれ配置している。

また、第20図に示す他の例では、リチウム金属（7）を積層ユニットの真中に配置している。第19図から第20図に例示されるように、積層タイプの電極配置においては、リチウム金属（7）の配置位置を上記の例のように適宜変更することができる。

第21図から第23図および第24図から第26図は、本発明の一実施形態と



して、角型電池等に用いるような巻き込み型構造をとるキャパシタの電極配置の例を示している。第22図は第21図のI-V-I'線に沿った断面図であり、第23図は第21図のI-I'線に沿った断面図である。また、第25図は第24図のI-I'線に沿った断面図であり、第26図は第24図のI-V-I'線に沿った断面図である。

第21図から第26図に示される2例において用いられる電極捲回ユニットは、シート状の正極、負極をセパレータを介して楕円状に捲回した後にプレス成形したものである。これらの電極配置において、正極(1)および負極(2)は、それぞれ集電体上に成形されている。

第21図から第23図で示される例は、シート状の正極、負極、および各集電体を重ねこれを捲回して得られる、巻き込み型構造を有する電極捲回ユニット(9)を形成する場合であって、電極捲回ユニットの中心に板状のリチウム金属(7)が設けられる例を示すものである。なお、各シートが巻き合わされて形成される積層部分を、電極捲回ユニットの積層部分という。リチウム集電体(7a)が2枚のリチウム金属(7)に挟まれて設けられている(第22図)。第21図から第23図に示すように、負極集電体(2a)はそれぞれのシートの最外周部の負極端子側に、負極端子と接続するための引き出し部が、電極捲回ユニット(9)の積層部分から突出して設けられている(第23図では、概要を示すために電極捲回ユニット(9)の積層部分において各集電体を示し、正極、負極等は省略している)。

また、リチウム極集電体(7a)も負極端子と接続するための引き出し部が、積層部部から突出する形態で設けられている。また、正極集電体(1a)も電極捲回ユニット(9)の積層部分から正極端子側にはみ出すように引き出し部が形成されており、この引き出し部が正極端子上面に誘導されて正極端子と接続されている。

第24図から第26図で示される例では、捲回体の最外周となるセパレーター(3)の外周にリチウム金属(7)を貼り付けてある(第25図)。第26図に示

すように、リチウム集電体（7 a）および負極集電体（2 a）は、それぞれのシート状のものが負極端子側にはみ出すように他の層部材とずらして重ね合わせて捲回され、電極捲回ユニットの積層部分からはみ出した引き出し部が形成されており、リチウム極集電体（7 a）および負極集電体（2 a）はそれぞれ負極端子の上面において接続されている。また、正極集電体（1 a）も、電極捲回ユニットの積層部分から正極端子側にはみ出した引き出し部が形成されており、この引き出し部が正極端子上面に誘導されて正極端子と接続されている。なお、第26図では電極捲回ユニットの積層部分における各層は省略している。

第21図から第26図にそれぞれ示される例においては、負極とリチウムとを、ニッケル、銅、ステンレス等の導電物質を介し、あるいは負極集電体上にリチウムを貼り付けることにより接触させているが、本発明に係る有機電解質キャパシタは、特にこの構造に限定されるものではなく、例えばリチウムを直接負極上に貼り付けることにより接触させてもよい。すなわち、セル組立て時、電解液を注入した際に、すべての負極とリチウムが電気化学的接触し、電解液を介してリチウムが負極活物質に担持されるように配置されていけばよい。

リチウム金属集電体としてステンレスメッシュ等の導電性多孔体を用い、この導電性多孔体の気孔部にリチウム金属の80%以上を充填して配置することにより、リチウムが担持されても、リチウムの消失による電極間に生じる隙間が少なくなり、リチウムが負極活物質にスムーズに担持されることとなる。

一方、リチウム金属を負極板の断面方向に配置し、セル内にて負極とリチウム金属とを電気化学的接触させて負極活物質にリチウムを担持させることも可能であるが、この場合電極の幅が長いと電極内でのドーピングむらが大きくなるので、セル構成、電極サイズ等を考慮し配置するリチウムの位置を選択することが望ましい。

本発明の一実施形態であるリチウム極を有する有機電解質キャパシタにおいては、負極に担持させるリチウムを特定位置に局所的に配置することにより、セル設計上の自由度および量産性の向上を可能とするとともに、優れた充放電特性を

有するものとしている。

この有機電解質キャパシタにおいて、負極に担持されるリチウム量は、使用する負極材、有機電解質キャパシタに求める特性により都度決定することができる。

第27図および第28図は、積層用電極集電体の端子溶接部の形状と積層方向を示した展開斜視図である。第27図の例では、正極端子と負極端子が逆方向になる積層方向であり、第28図の例では、同じ方向になる積層方向である。ただし、正極と負極の端子の方向はこの2種類に限定されるものではない。

第29図および第30図はそれぞれ、4セル積層した積層ユニット(10)を導電性の棒(12)で連結した組電池を示した図である。従来の構造のフィルム型セルを4セル積層した積層ユニット(11)を同様に導電性の棒(12)にて連結し、組電池(111)とした第30図に比べ、本発明の端子を用いた組電池(第29図)の方がよりコンパクトになっていることがわかる。

(実施例)

実施例1～3、比較例1～2

(負極の製造法)

厚さ0.5mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気下で500℃まで50℃/時間の速度で、更に10℃/時間の速度で650℃まで昇温し、熱処理し、PASを合成した。かくして得られたPAS板をディスクミルで粉碎することにより、PAS粉体を得た。このPAS粉体のH/C比は0.22であった。

次に、上記PAS粉体100重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン120重量部に溶解した溶液とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーを厚さ40μm(気孔率50%)の銅エキスパンドメタル両面に塗工、乾燥し、プレス後200μmのPAS負極を得た。

(正極の製造法)

厚さ0.5mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気下で500℃まで50℃/時間の速度で、更に10℃/時間の速度で65

0℃まで昇温し、熱処理し、PASを合成した。このPASを水蒸気により賦活した後ナイロンボールミルで粉碎しPAS粉末を得た。該粉末のBET法による比表面積値は $1500\text{ m}^2/\text{g}$ であり、元素分析により、そのH/Cは0.10であった。

上記PAS粉末100重量部とポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解した溶液とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ （気孔率50%）のアルミニウムエキスパンドメタル両面に塗工、乾燥し、プレス後 $380\text{ }\mu\text{m}$ のPAS正極を得た。

（負極の単位重量当たりの静電容量測定）

上記負極を $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズに4枚切り出し、評価用負極とした。負極と対極として $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズ、厚み $200\text{ }\mu\text{m}$ の金属リチウムを厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製不織布をセパレーターとして介し模擬セルを組んだ。参照極として金属リチウムを用いた。電解液としては、プロピレンカーボネートに、1モル/lの濃度にLiPF<sub>6</sub>を溶解した溶液を用いた。

充電電流1mAにて負極活物質重量に対して $400\text{ mAh/g}$ 分のリチウムを充電し、その後1mAにて1.5Vまで放電を行った。放電開始後1分後の負極の電位から0.2V電位変化する間の放電時間より負極の単位重量当たりの静電容量を求めたところ、 $653\text{ F/g}$ であった。

（正極の単位重量当たりの静電容量測定）

上記正極を $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズに3枚切り出し、一枚を正極、もう一枚を負極と参照極とした。正極、負極を厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の紙製不織布をセパレーターとして介しキャパシタの模擬セルを組んだ。正極電解液としては、プロピレンカーボネートに、1モル/lの濃度トリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート（TEMA・BF<sub>4</sub>）を溶解した溶液を用いた。

充電電流10mAにて2.5Vまで充電しその後定電圧充電を行い、総充電時間1時間の後、1mAにて0Vまで放電を行った。2.0V～1.5V間の放電

時間よりセルの単位重量当たりの静電容量を求めたところ  $21 \text{ F/g}$  であった。  
また、参照極と正極の電位差より同様に正極の単位重量当たりの静電容量も求めたところ  $85 \text{ F/g}$  であった。

(電極積層ユニット 1 の作成)

厚さ  $200 \mu\text{m}$  の P A S 負極と、厚さ  $380 \mu\text{m}$  の P A S 正極を第 27 図に示すような形状で電極面積がそれぞれ、 $5.0 \times 7.0 \text{ cm}^2$  になるようにカットし、セパレータとして厚さ  $25 \mu\text{m}$  のセルロース／レーヨン混合不織布を用いて、第 27 図に示したように正極集電体、負極集電体の接続端子との溶接部（以下「接続端子溶接部」という）がそれぞれ反対側になるよう配置し、正極、負極の対向面が 10 層になるよう積層し、最上部と最下部はセパレータを配置させて 4 辺をテープ止めして電極積層ユニットを得た。尚、正極は 5 枚、負極は 6 枚用いており、第 19 図に示すように、外側の 2 枚の負極は両面に成形された上記負極の片側をはがしたのを用いた。厚さは  $120 \mu\text{m}$  である。正極活物質重量は負極活物質重量の 1.7 倍である。リチウム金属としては、リチウム金属箔（ $80 \mu\text{m}$ 、 $5.0 \times 7.0 \text{ cm}^2$ ）を厚さ  $80 \mu\text{m}$  のステンレス網に圧着したのを用い、負極と対向するように電極積層ユニットの上下に 2 枚配置した。負極（片面 2 枚、両面 4 枚）とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させ電極積層ユニット 1 を得た。

(電極積層ユニット 2 の作成)

厚さ  $200 \mu\text{m}$  の P A S 負極と、厚さ  $380 \mu\text{m}$  の P A S 正極を第 28 図に示すような形状で電極面積がそれぞれ、 $5.0 \times 8.0 \text{ cm}^2$  になるようにカットし、第 28 図に示したように正極集電体、負極集電体の接続端子溶接部がそれぞれ同じ側になるよう配置した以外は、電極積層ユニット 1 の作成と同様にして電極積層ユニットを得た。正極活物質重量は負極活物質重量の 1.7 倍である。リチウム金属としては、リチウム金属箔（ $80 \mu\text{m}$ 、 $5.0 \times 8.0 \text{ cm}^2$ ）を厚さ  $80 \mu\text{m}$  のステンレス網に圧着したのを用い、負極と対向するように電極積

層ユニット2の上下に2枚配置した。負極（片面2枚、両面4枚）とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させ電極積層ユニット2を得た。

（電極積層ユニット3の作成）

厚さ200 $\mu\text{m}$ のPAS負極と、厚さ380 $\mu\text{m}$ のPAS正極を第28図に示すような形状で電極面積がそれぞれ、 $5.0 \times 7.0 \text{ cm}^2$ になるようにカットし、第10図等に示す要領で正極集電体、負極集電体の接続端子溶接部がそれぞれ反対側になるよう配置した以外は、電極積層ユニット1の作成と同様にして電極積層ユニットを得た。正極活物質重量は負極活物質重量の1.7倍である。リチウム金属としては、リチウム金属箔（80 $\mu\text{m}$ 、 $5.0 \times 7.0 \text{ cm}^2$ ）を厚さ80 $\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものをを用い、負極と対向するように電極積層ユニット2の上下に2枚配置した。負極（片面2枚、両面4枚）とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させ電極積層ユニット3を得た。

（セル1の作成）

3. 5mm深絞りした外装フィルムに第1図に示すような直径3mmの穴を明けアルミニウム製正極端子、銅製負極端子をそれぞれ熱融着した。正極端子、負極端子のサイズはいずれも直径10mm、厚さ3mmのものをを用いた。上記電極積層ユニット1を深絞りした外装フィルムの内部へ設置し、正極集電体の端子溶接部（5枚）、負極集電体の端子溶接部（6枚）をそれぞれ正極端子、負極端子に超音波溶接した。電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3：4：1とした混合溶媒に、1モル／1の濃度にLiPF<sub>6</sub>を溶解した溶液を真空含浸させた後、外装ラミネートフィルムで覆い4辺を熱融着することによりフィルム型キャパシタを50セル組立てた。

（セル2の作成）

3. 5mm深絞りした外装フィルムに、第6図に示す形状で直径3mmの穴を明け、第12図に示すような接続端子およびその結合構成にて、セル1の作成と同様のアルミニウム製正極端子、銅製負極端子をポリプロピレン製の端子支持体

に固定したユニットを熱融着した。上記電極積層ユニット 2 を深絞りした外装フィルム内部へ設置し、正極集電体の端子溶接部（5 枚）、負極集電体の端子溶接部（6 枚）をそれぞれ正極端子、負極端子に超音波溶接した。電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で 3 : 4 : 1 とした混合溶媒に、1 モル／l の濃度に  $\text{LiPF}_6$  を溶解した溶液を真空含浸させた後、外装ラミネートフィルムで覆い 4 辺を熱融着することによりフィルム型キャパシタを 50 セル組立てた。

#### （セル 3 の作成）

接続端子およびその他の部材との接続構成について第 10 図に示すような構成を取り、アルミニウム製正極端子の（A'）部、銅製負極端子の（B'）部に、上記電極積層ユニット 3 の正極集電体の端子溶接部（5 枚）、負極集電体の端子溶接部（6 枚）をそれぞれ超音波溶接し、第 9 図に示すような位置に直径 3 mm の穴を明けた 3.5 mm 深絞りした外装フィルム内部へ設置した。外装ラミネートフィルム（4）および（5）と正極端子、負極端子はそれぞれ（A'）、（A'）部および（B）、（B'）部に熱融着させた。電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で 3 : 4 : 1 とした混合溶媒に、1 モル／l の濃度に  $\text{LiPF}_6$  を溶解した溶液を真空含浸させた後、外装ラミネートフィルムの 4 辺を熱融着することによりフィルム型キャパシタを 50 セル組立てた。

#### （セル 4 の作成）

上記電極積層ユニット 1 の正極集電体の端子溶接部（5 枚）、負極集電体の端子溶接部（6 枚）に巾 10 mm、長さ 50 mm、厚さ 0.1 mm のアルミニウム製正極端子および銅製負極端子をそれぞれ超音波溶接した。3.5 mm 深絞りした外装フィルム内部へ設置し、電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で 3 : 4 : 1 とした混合溶媒に、1 モル／l の濃度に  $\text{LiPF}_6$  を溶解した溶液を真空含浸させた後、外装ラミネートフィルムで覆い 4 辺を熱融着することによりフィルム型キャパシタを

50セル組立てた。

(セル5の作成)

巾10mm、長さ50mm、厚さ0.1mmのアルミニウム製正極端子および銅製負極端子に厚さ60 $\mu$ mのシーラントフィルム(巾10mm)を巻いておく以外はセル3の作成と同様にフィルム型キャパシタを50セル組立てた。

(セルの初期評価)

セル1～5の組み立て後7日間目の内部抵抗、ショート確認、液漏れ確認を行った。液漏れ確認については、-10℃と60℃の温度で交互に各1時間放置させる熱衝撃テストを50サイクル行った後に確認した。結果を表1に示した。ただし、内部抵抗は50セルの平均値を示した。

表1

	内部抵抗 (m $\Omega$ )	ショート数	液漏れの数
実施例1 (セル1)	14.2	0	0
実施例2 (セル2)	12.8	0	0
実施例3 (セル3)	13.7	0	0
比較例1 (セル4)	16.4	5	3
比較例2 (セル5)	16.5	3	2

二枚のラミネートフィルムの間に端子を挟み込んだ状態で融着させたセル(比較例1、2)は端子とラミネートフィルム中心部のアルミニウム箔との短絡が発生しやすく、歩留が低い事が判明した。更に、熱衝撃テスト50サイクル後に液漏れしたセルが見られた。主に端子エッジ部より発生していた。

(セルの特性評価)

7日間室温にて放置後、ショート、液漏れの無かったセルを各1個分解したところ、セル1～4いずれのセルもリチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに650F/gの静電容量を得るためのリチウムが



予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量当たりの静電容量比は7.65となる。

また、セル1～4を各10個それぞれ1000mAの定電流でセル電圧が3.3Vになるまで充電し、その後3.3Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.3V－1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量およびエネルギー密度を評価した結果を表2に示す。ただし、セル容量、エネルギー密度は10セルの平均である。

表2

	セル容量 (mA h)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例1 (セル1)	91	15
実施例2 (セル2)	102	16
実施例3 (セル3)	93	15
比較例1 (セル4)	89	15
比較例2 (セル5)	90	15

負極活物質の単位重量当たりの静電容量が正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上を有し、且つ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きく、負極には予めリチウムを担持させた設計の有機電解質キャパシタは大きなエネルギー密度を有することがわかる。

また、フィルム電池外形サイズが同じでも、端子の取り方により活物質の充填率が変わり容量、エネルギー密度に差が現れる。端子はセル2のように同方向にとる方がより高容量となり望ましい。

(端子を考慮した4セル並列でのエネルギー密度比較)

セル3とセル5をそれぞれ4セル積層させ組セルを試作した。実施例3のセル(セル3)は第14図に示すようにコンパクトな組セルを作ることが可能であったが、比較例2のセル(セル5)はセル外部に張り出した端子を束ねて組セルと

するため、実施例 3 の組セルに対し体積が 10 % 大きくなった。したがって、エネルギー密度は実施例 3 の方が 10 % 高いことがわかった。

#### 実施例 4

負極にリチウムを担持させない事以外は実施例 1 と同様にセルを 6 枚組立てた。上記 6 セルに、それぞれ 1000 mA の定電流でセル電圧が 3.3 V になるまで充電し、その後 3.3 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、100 mA の定電流でセル電圧が 1.6 V になるまで放電した。この 3.3 V - 1.6 V のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量を評価したところ、30 mAh であった（6 セルの平均値）。このキャパシタのエネルギー密度は 4.5 Wh/l であり、10 Wh/l 以下であった。負極にリチウムを担持させない場合には、十分な容量が得られなかった。

#### 実施例 5

正極集電体に厚さ 20  $\mu$ m のアルミ箔、負極集電体に厚さ 20  $\mu$ m の銅箔を用いる以外は、実施例 1 と同様にセルを 6 枚組立てた。20 日間室温にて放置後 1 個分解したところ、リチウム金属が殆ど残っていた。

上記 6 セルに、それぞれ 1000 mA の定電流で電池電圧が 3.3 V になるまで充電し、その後 3.3 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、100 mA の定電流でセル電圧が 1.6 V になるまで放電した。この 3.3 V - 1.6 V のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量を評価したところ、32 mAh であった（3 本の平均値）。このキャパシタのエネルギー密度は 4.8 Wh/l であり、10 Wh/l 以下であった。

集電体に金属箔を用い、リチウムが負極と対向して配置した場合、リチウムが負極に担持できず、十分な容量が得られなかった。

#### 実施例 6

（電極積層ユニット 4 の作成）

厚さ 200  $\mu$ m の PAS 負極と、厚さ 380  $\mu$ m の PAS 正極を第 27 図に示すような形状でそれぞれ、5.0  $\times$  7.0 cm<sup>2</sup> にカットし、セパレータとして

厚さ  $25\ \mu\text{m}$  のセルローズ／レーヨン混合不織布を用いて、第 27 図に示したように正極集電体、負極集電体の端子溶接部がそれぞれ反対側になるよう配置し、正極、負極の対向面が 10 層になるよう積層した。尚、リチウム金属としては、リチウム金属箔 ( $32\ \mu\text{m}$ 、 $5.0 \times 7.0\ \text{cm}^2$ ) を負極の片面にラミネートさせた (計 4 枚)。第 18 図に示すような外側 2 枚の片面を剥離させた負極には半分にカットしたリチウム金属箔 ( $32\ \mu\text{m}$ 、 $5.0 \times 3.5\ \text{cm}^2$ ) をそれぞれラミネートさせた (計 2 枚)。最上部と最下部はセパレータを配置させて 4 辺をテープ止めして電極積層ユニット 4 を得た。正極活物質重量は負極活物質重量の 1.7 倍である。

(セル 6 の作成)

電極積層ユニット 4 を用いる以外はセル 1 の作成と同様にセルを 7 枚組立てた。

(セルの特性評価)

7 日間室温にて放置後 1 本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。正極、負極の活物質重量比および静電容量比は実施例 1 と同様である。上記残り 6 セルに、それぞれ  $1000\ \text{mA}$  の定電流でセル電圧が  $3.3\ \text{V}$  になるまで充電し、その後  $3.3\ \text{V}$  の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、 $100\ \text{mA}$  の定電流でセル電圧が  $1.6\ \text{V}$  になるまで放電した。この  $3.3\ \text{V} - 1.6\ \text{V}$  のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量を評価したところ、 $90\ \text{mAh}$  であり (6 セルの平均値) エネルギー密度は  $13\ \text{Wh/l}$  であった。

実施例 6 に示す有機電解質キャパシタはエネルギー密度は高いものの、量産可能なリチウム金属の下限である  $32\ \mu\text{m}$  のリチウム箔を負極全面にはり付けることは、非常に困難であるため、前記実施例 1～実施例 3 に示すリチウムの担持方法が、セル設計の自由度が大きく、工業的に好適な方法である。

産業上の利用可能性

本発明によれば、液漏れ頻度が少なく、内部抵抗の低いフィルム型蓄電装置が

提供される。また、本発明により、よりコンパクトに設計可能な蓄電装置が提供される。また、本発明により、端子によるエネルギー密度のロスを極力低下させ、高エネルギー密度を有する蓄電装置が提供される。また、本発明により、組電池として好適なフィルム型蓄電装置が提供される。

さらに、本発明により、充放電特性に優れた蓄電装置が提供される。また、本発明により、長期に亘って充放電が可能で、安全性に優れた蓄電装置が提供される。また、本発明は、組立時に短絡による不良が少ない製造が容易な蓄電装置が提供される。そして、それら蓄電装置を用いた電気機器が提供される。

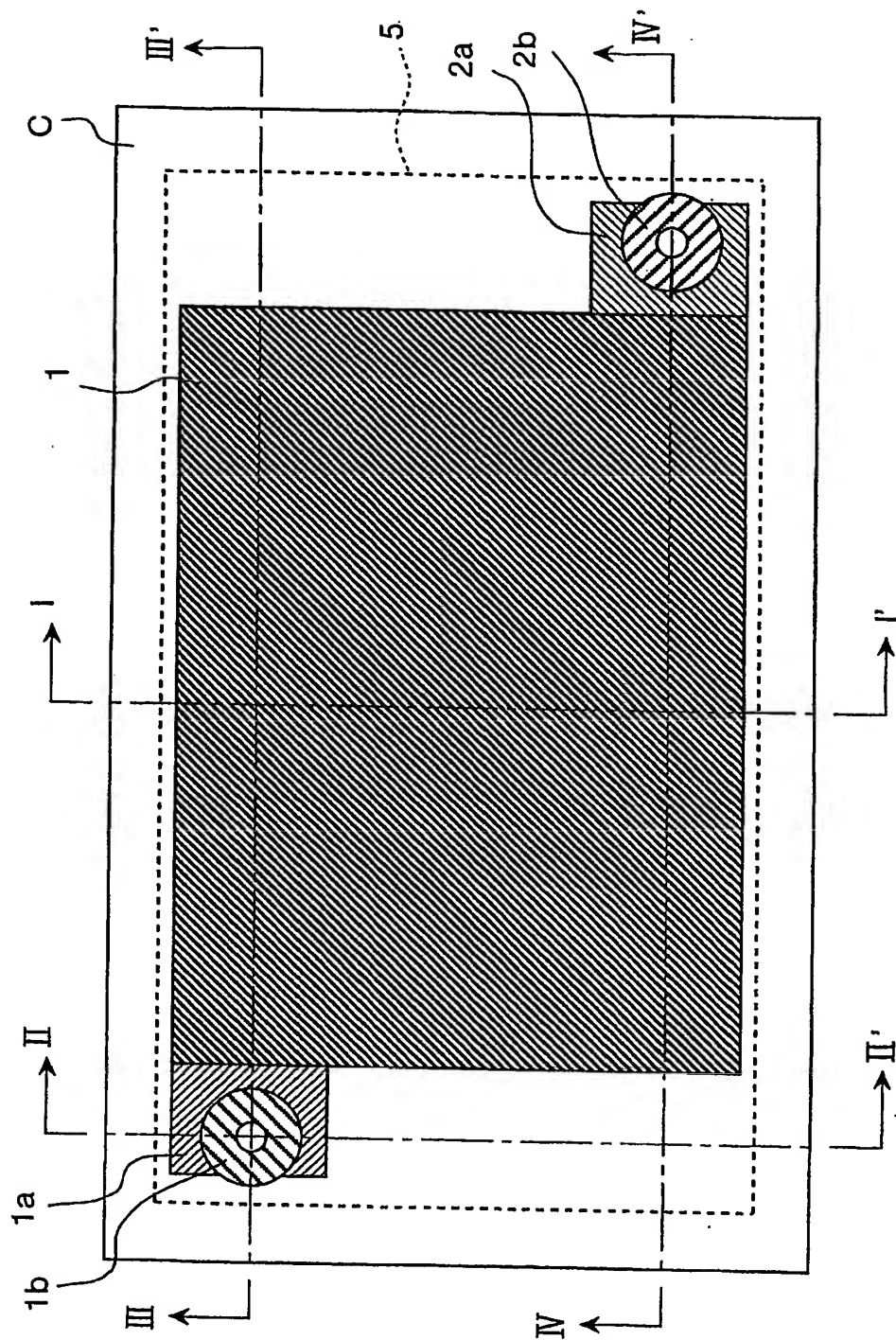
## 請求の範囲

1. 少なくとも1対の正極および負極を備える蓄電体と、前記正極および負極の外部への接続端子とを備え、前記接続端子の一部を露出させて、少なくとも一部がシールされている外装フィルムで前記蓄電体を密封したフィルム型蓄電装置であって、前記接続端子の露出部が非シール部に位置することを特徴とする、フィルム型蓄電装置。
2. 前記接続端子の露出部が、端子の内部に形成されている、請求の範囲第1項に記載のフィルム型蓄電装置。
3. 前記接続端子の内部露出部がめくら穴である、請求の範囲第2項に記載のフィルム型蓄電装置。
4. 前記接続端子の内部露出部が貫通孔である、請求の範囲第2項に記載のフィルム型蓄電装置。
5. 前記正極および負極の各接続端子が、同一端子支持体に固定されており、且つ該端子支持体が外装フィルム内面に一体的に固定されていることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のフィルム型蓄電装置。
6. 正極活物質がリチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質であり、前記負極活物質の単位重量当たりの静電容量が前記正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上を有し、正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きいことを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のフィルム型蓄電装置。
7. 前記蓄電体が正極集電体および負極集電体を備え、各集電体は表裏面に貫通する孔を有しており、負極に対向して位置し電気化学的に負極にリチウムを供給可能な前記リチウム極を備え、充電前の負極にリチウムを予め担持させるリチウム極が蓄電体に設けられたことを特徴とする、請求の範囲第6項に記載のフィルム型蓄電装置。
8. 負極の活物質が、水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体である請求の範囲第6項に

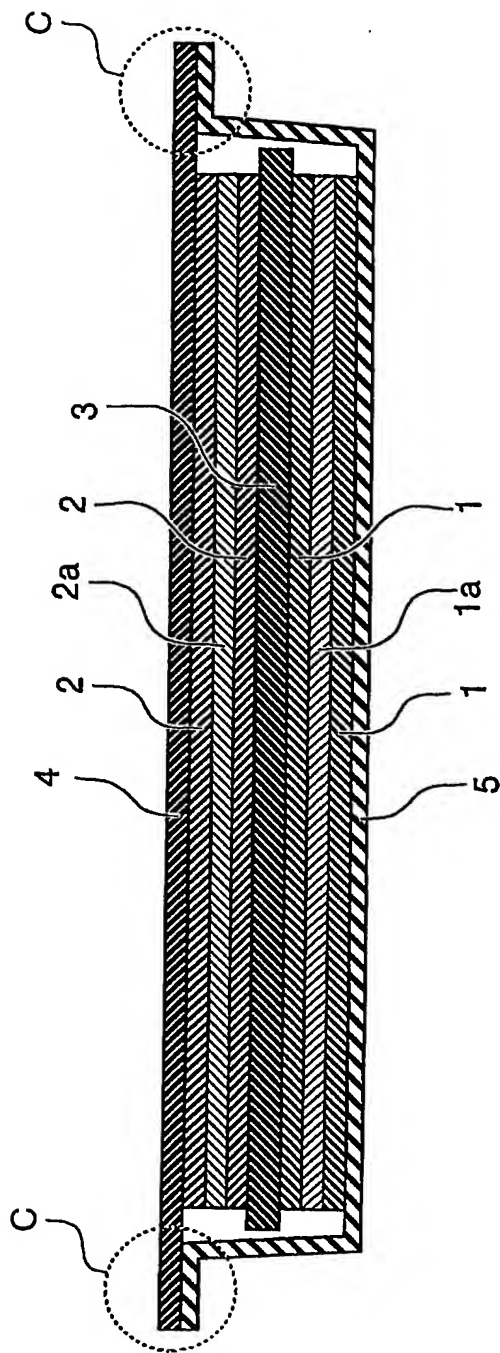
記載のフィルム型蓄電装置。

9. 請求の範囲第 1 項に記載の蓄電装置を搭載した電気機器。

第1図

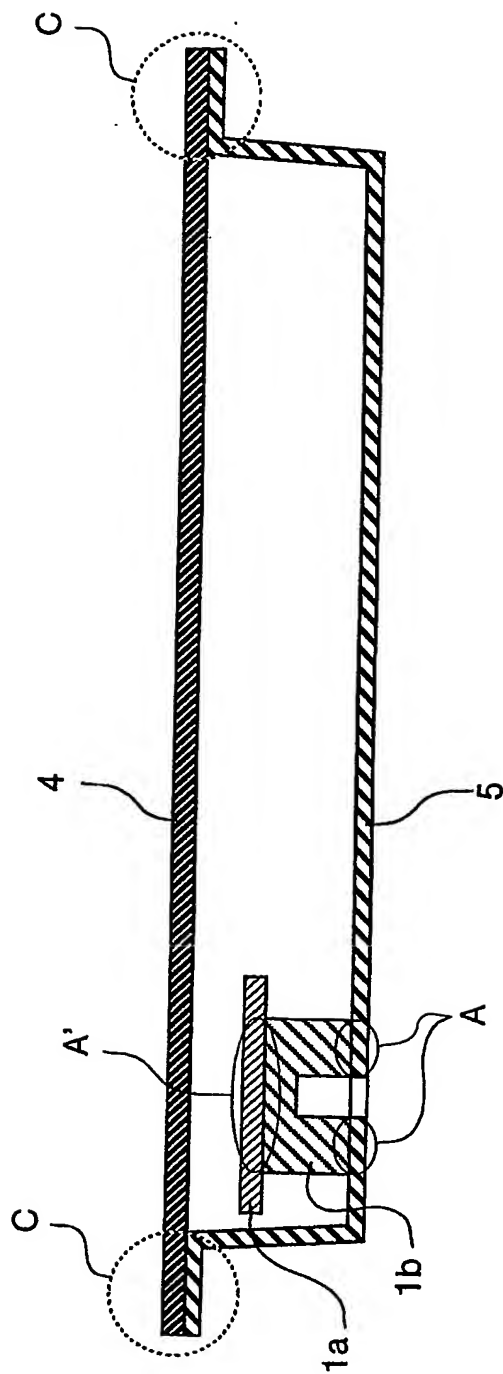


第 2 図



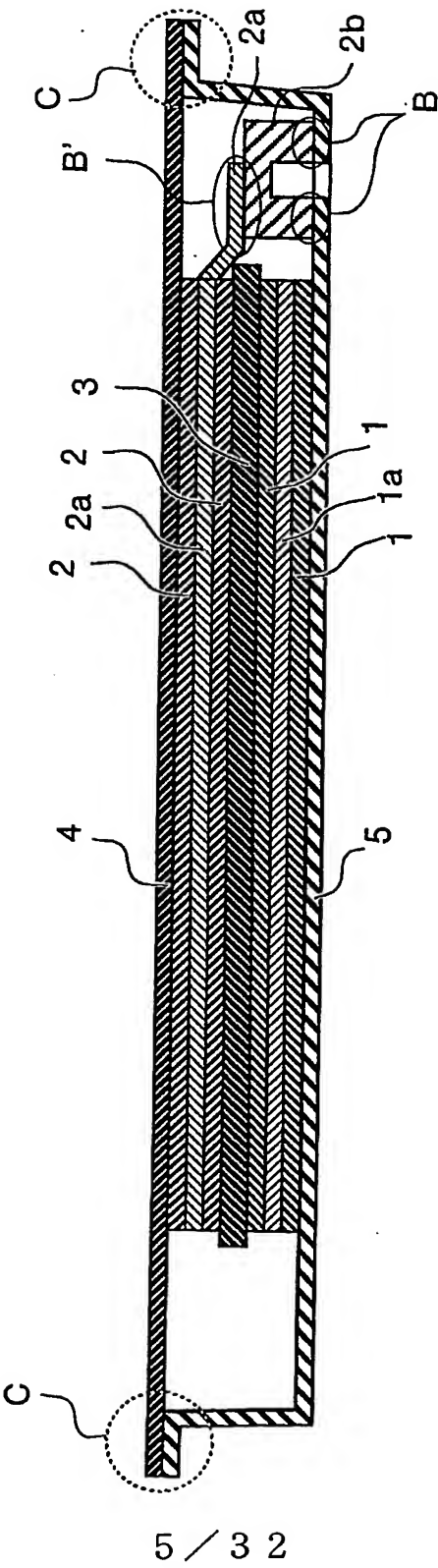


第3図

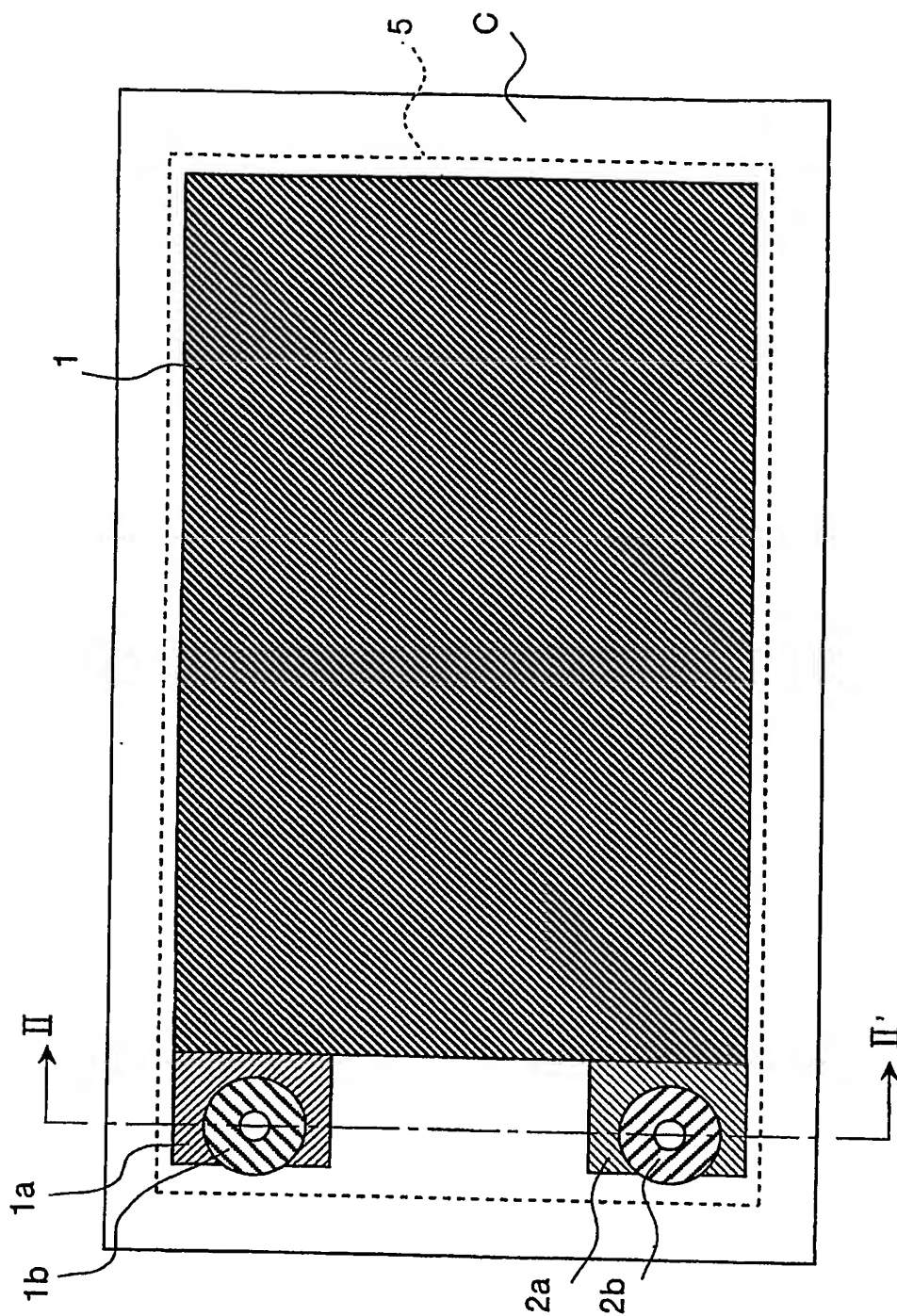




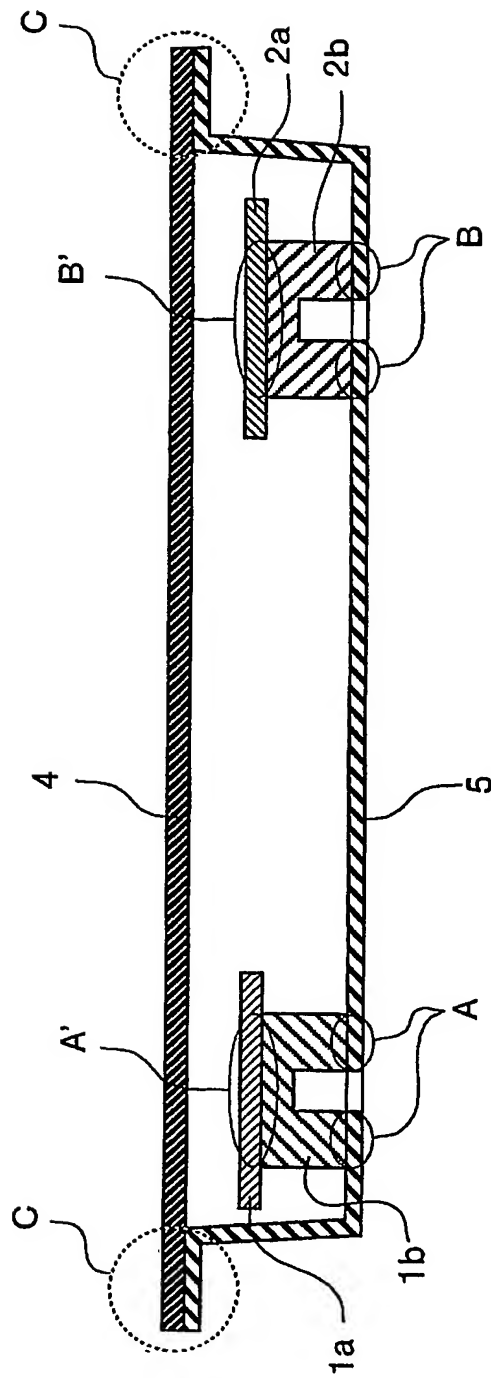
第 5 図



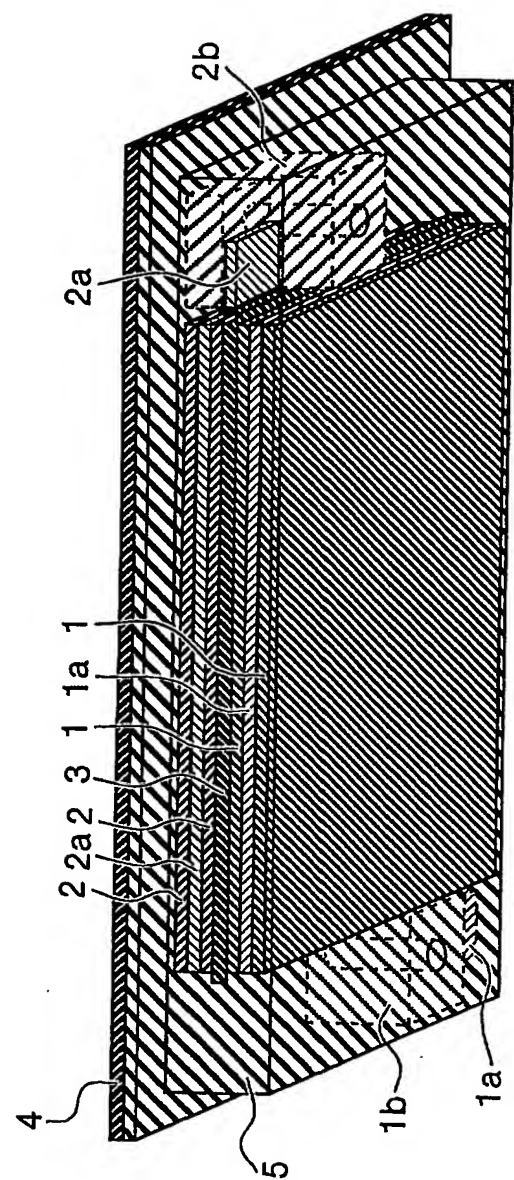
第 6 図



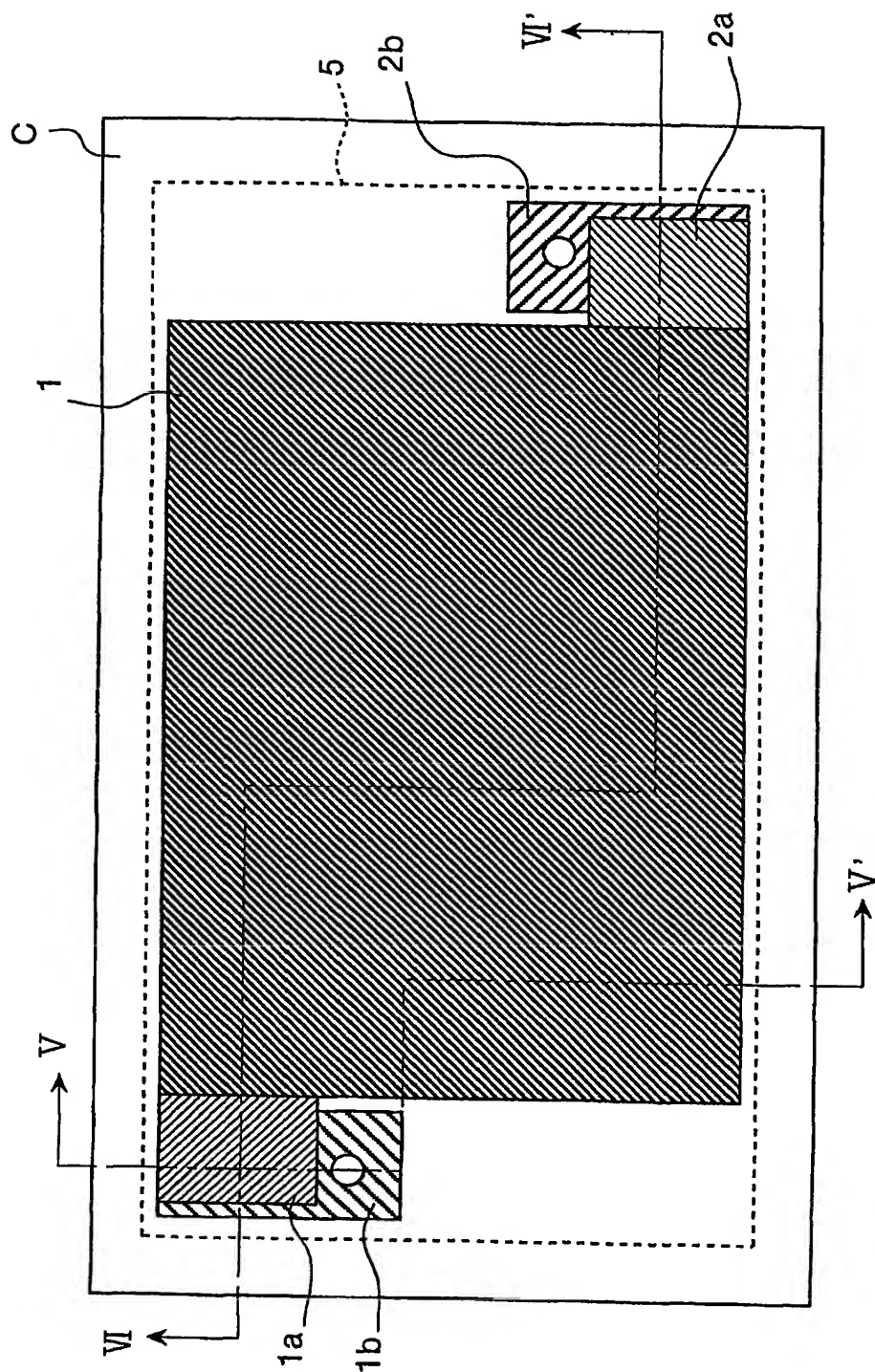
第7図



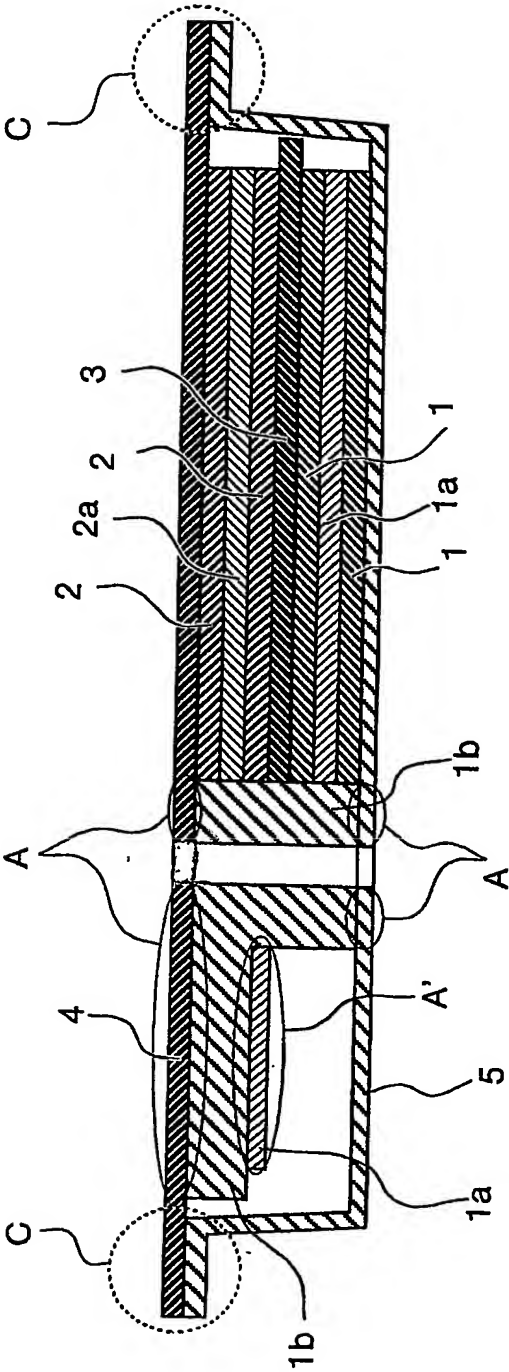
第 8 図



第9図

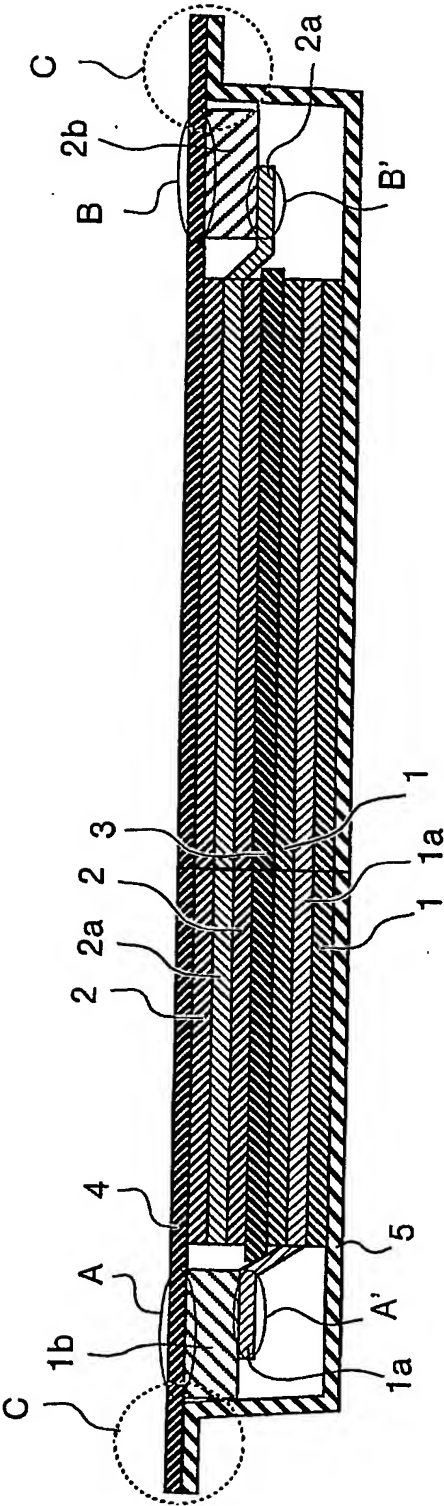


第 1 0 図

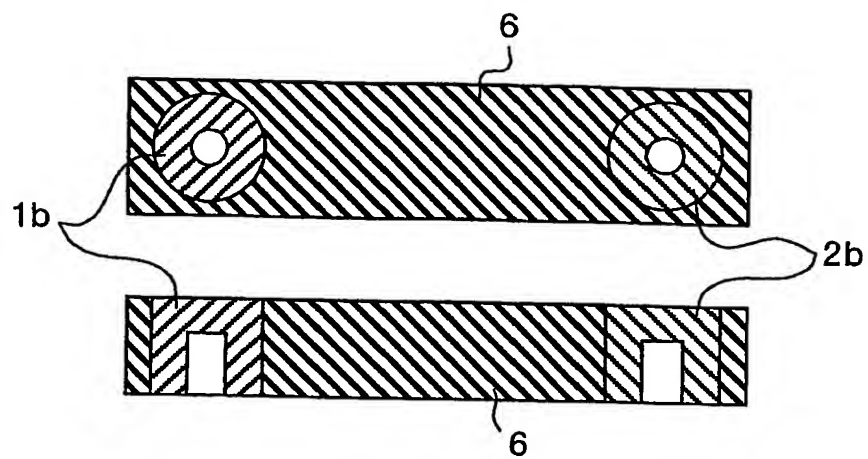




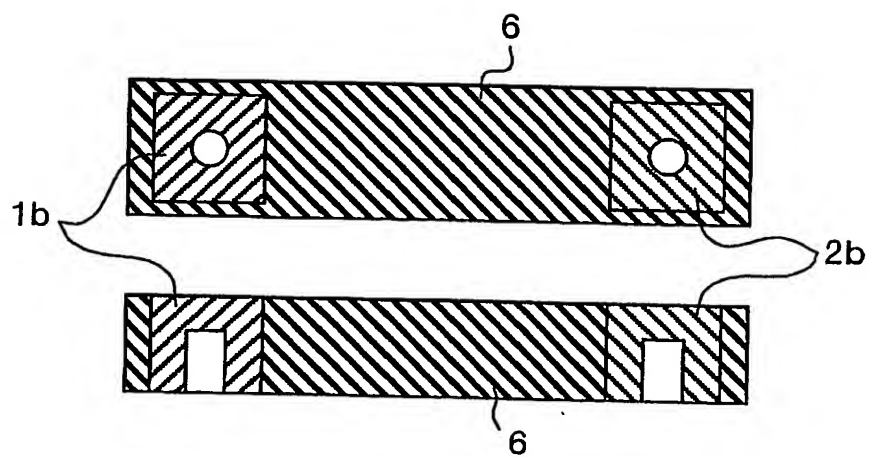
第 1 1 図



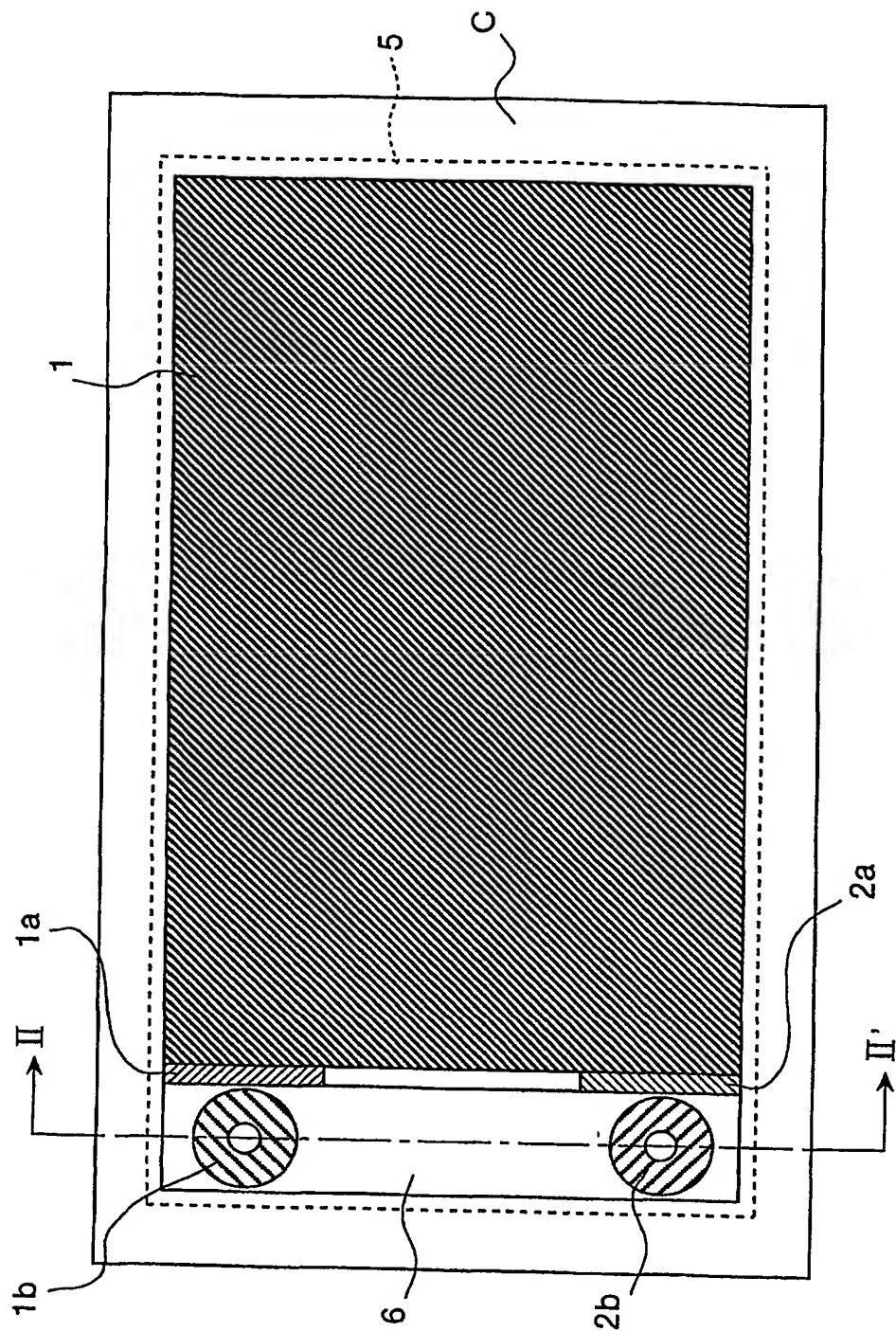
第 1 2 図



第 1 3 図

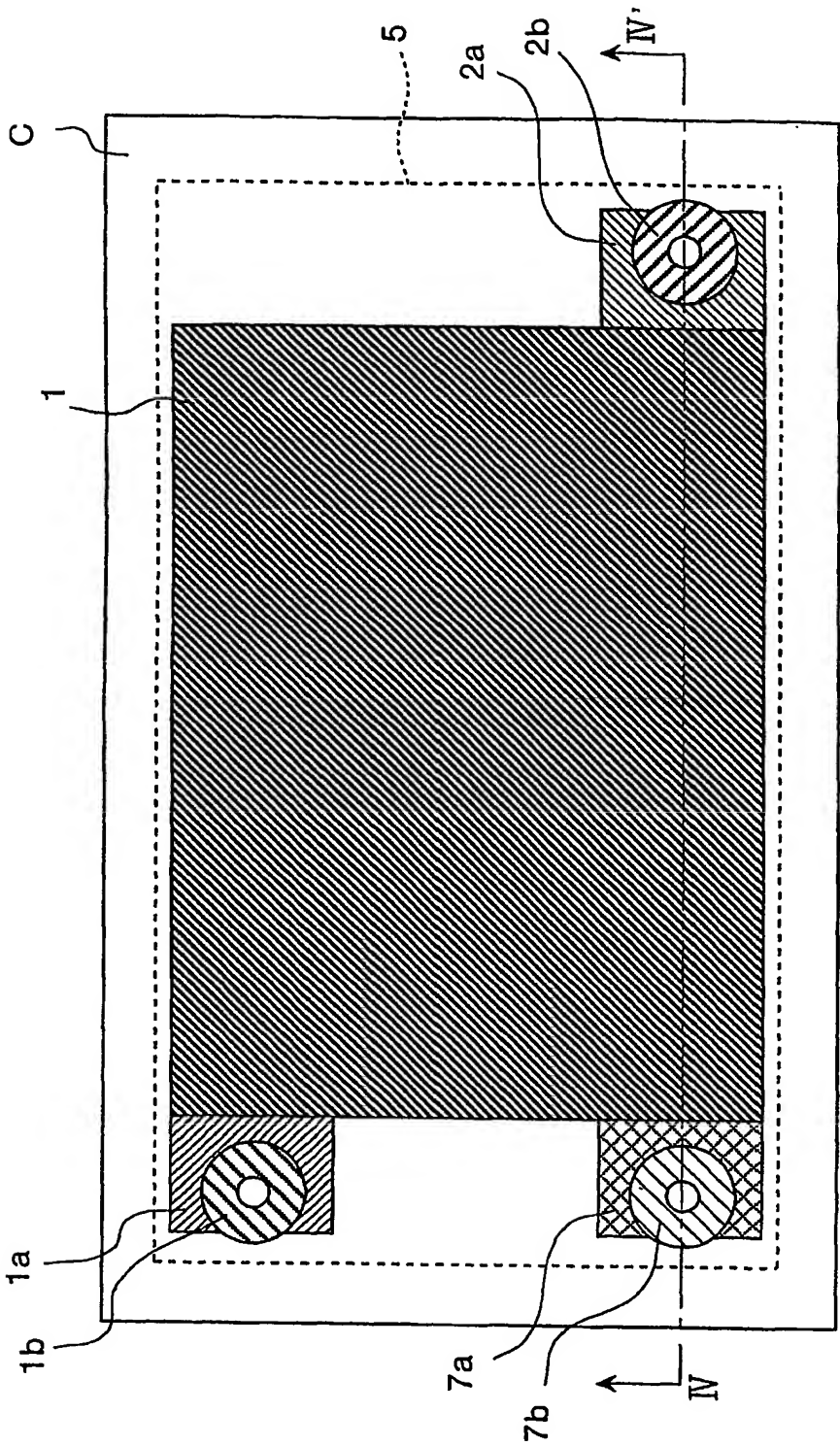


第 1 4 図



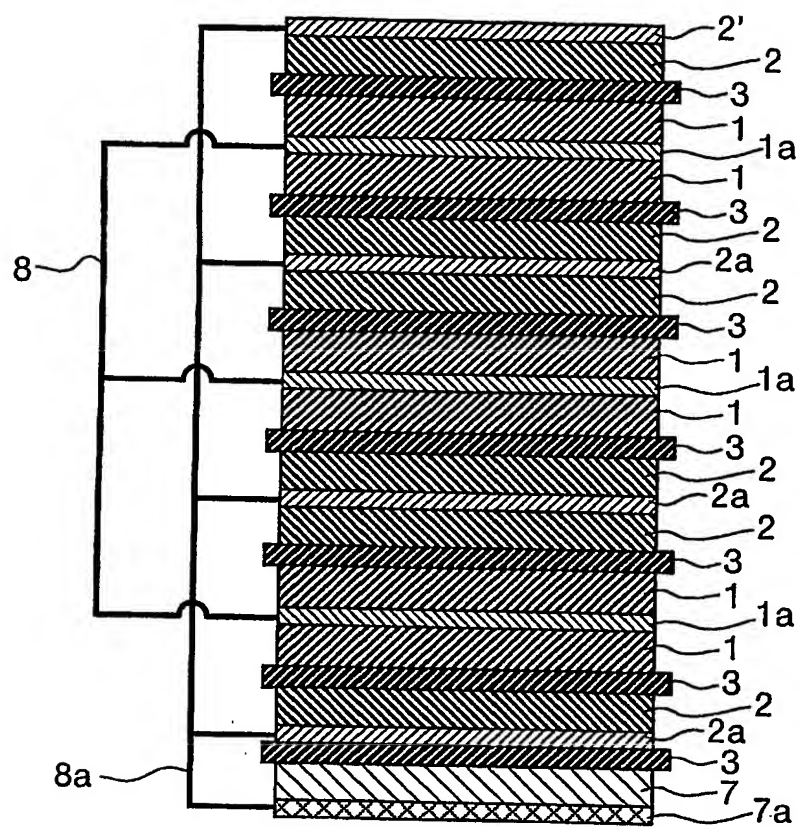


第16図

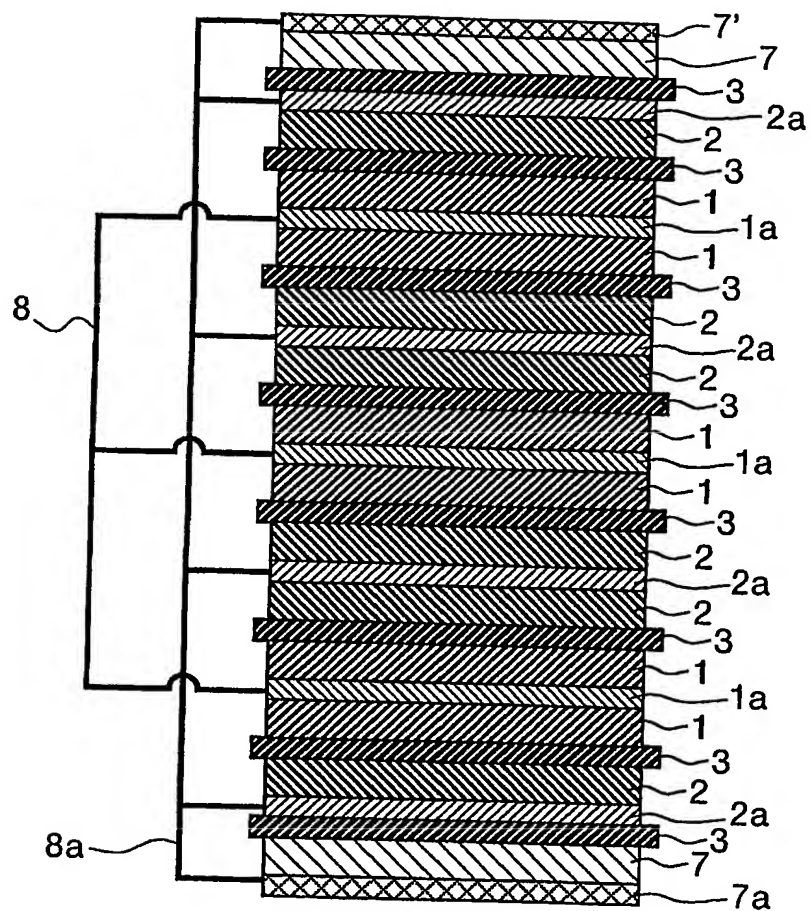




第 18 図

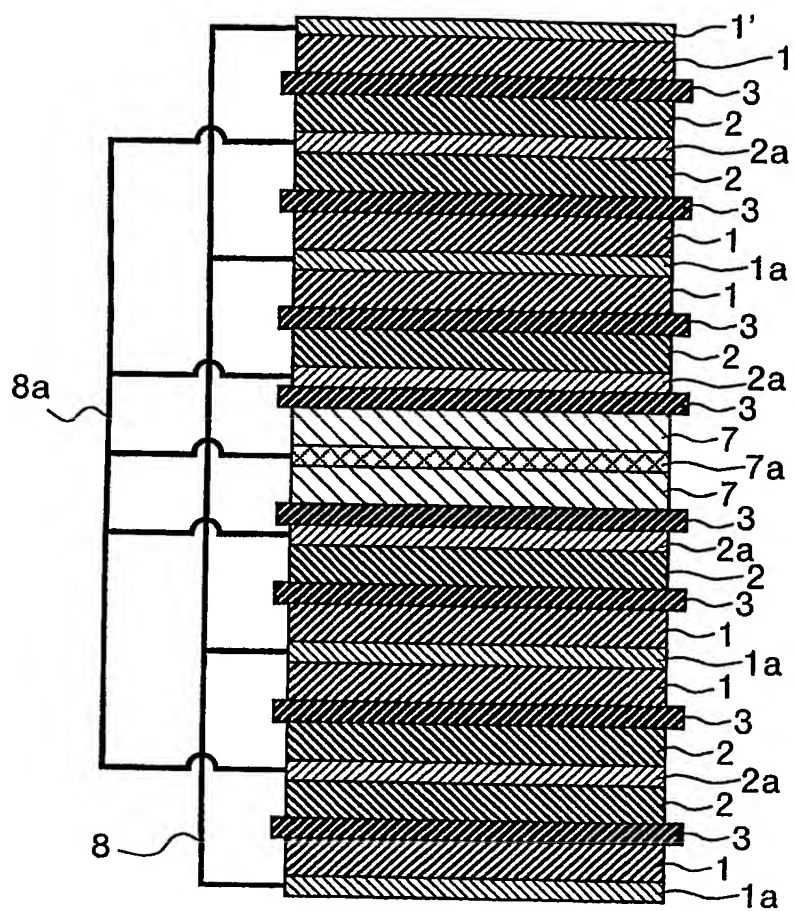


第 1 9 図

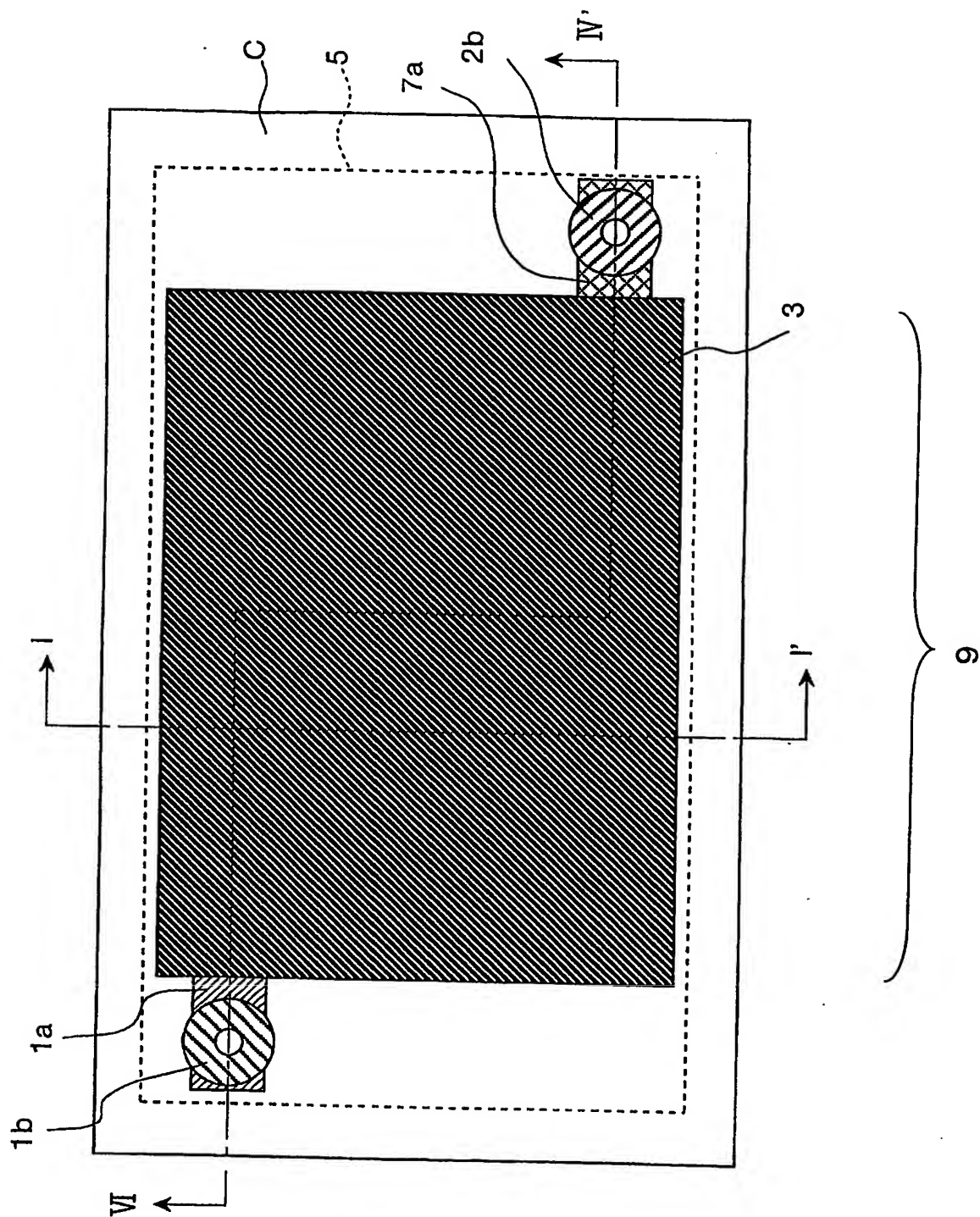




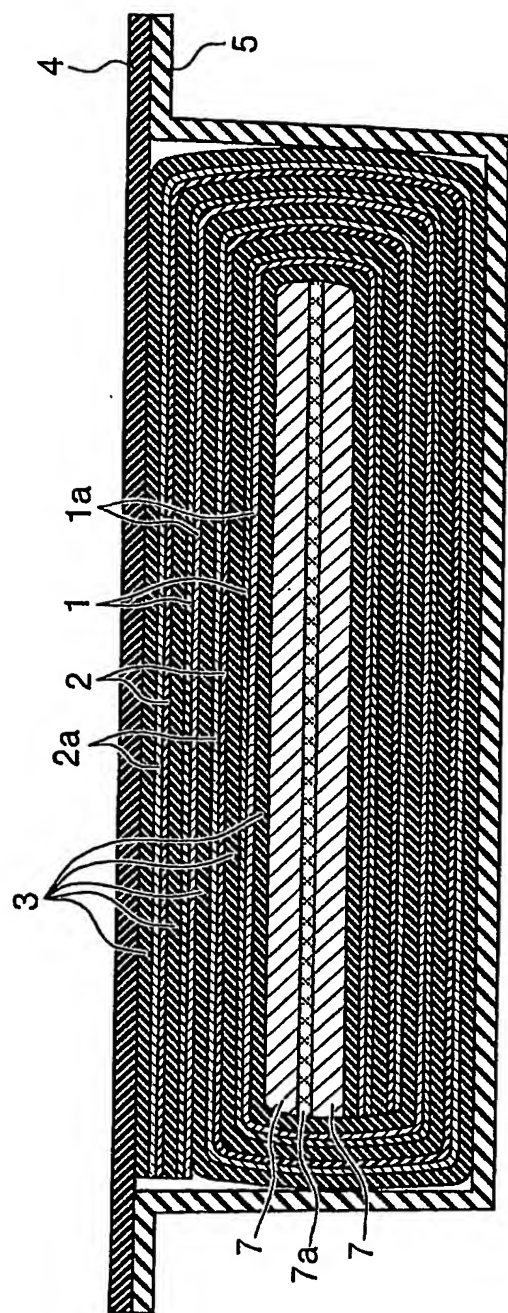
第 2 0 図



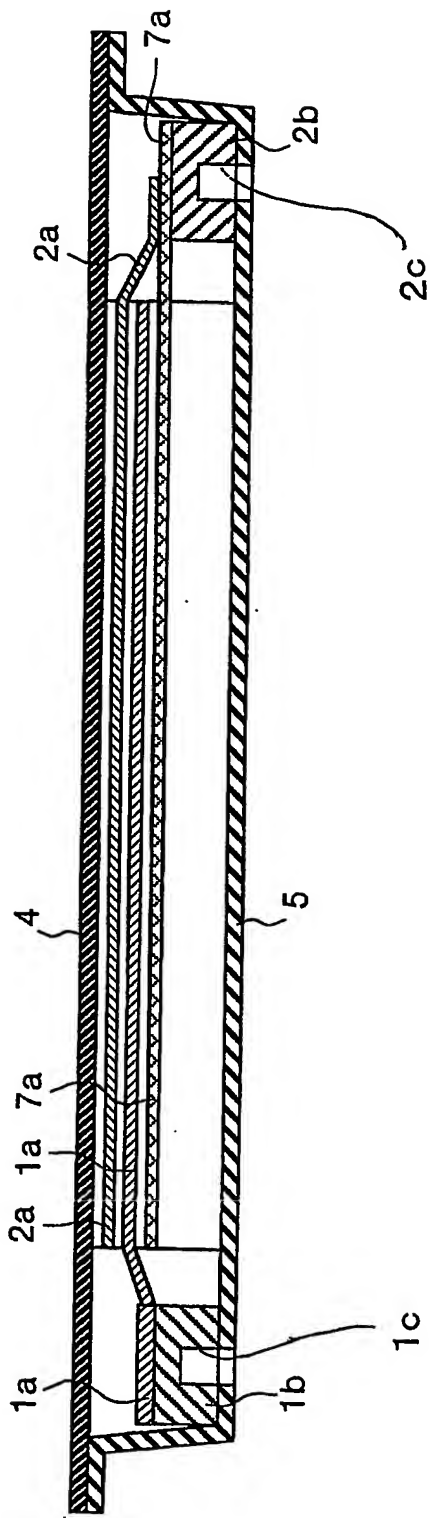
第 2 1 図



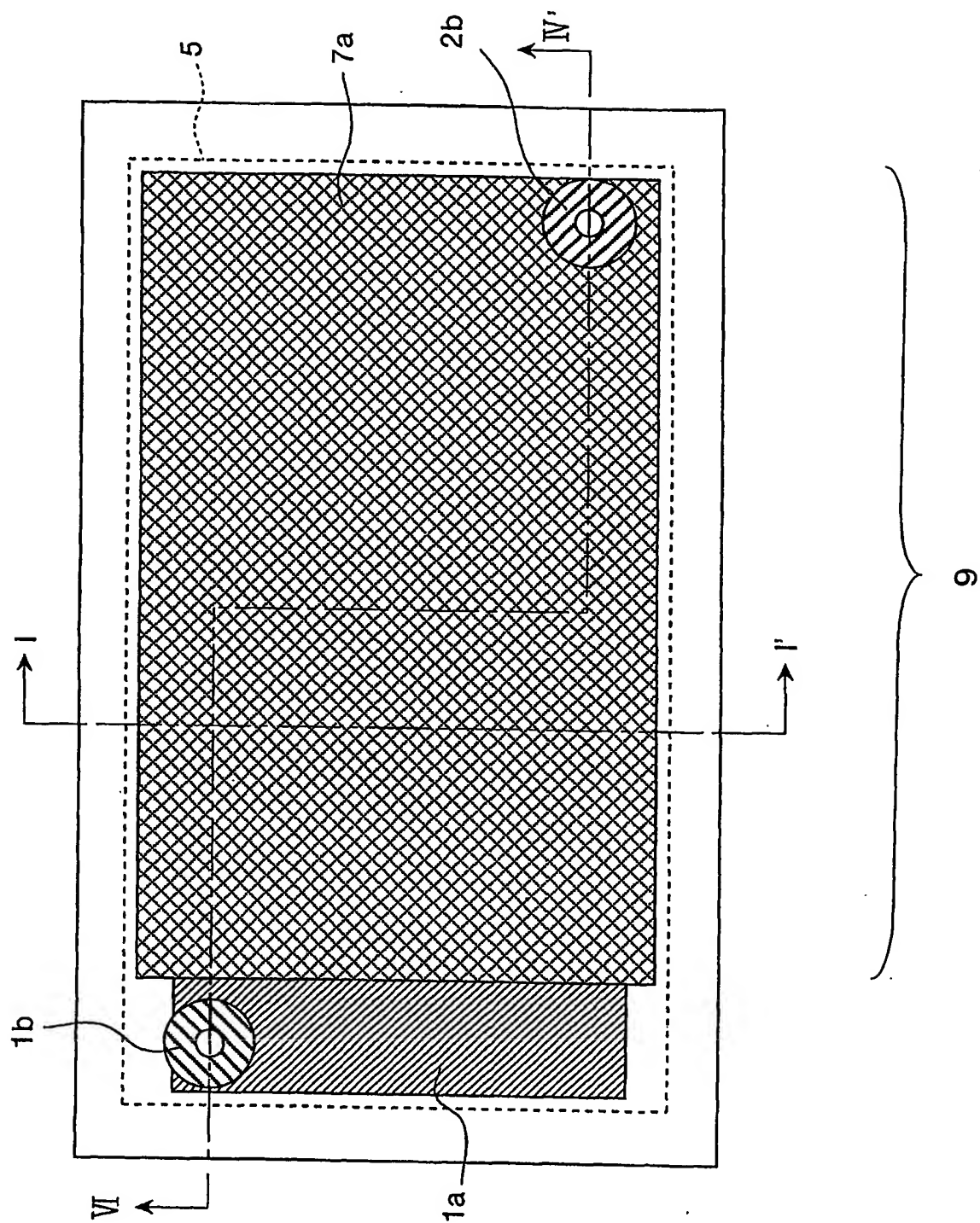
第 2 2 図



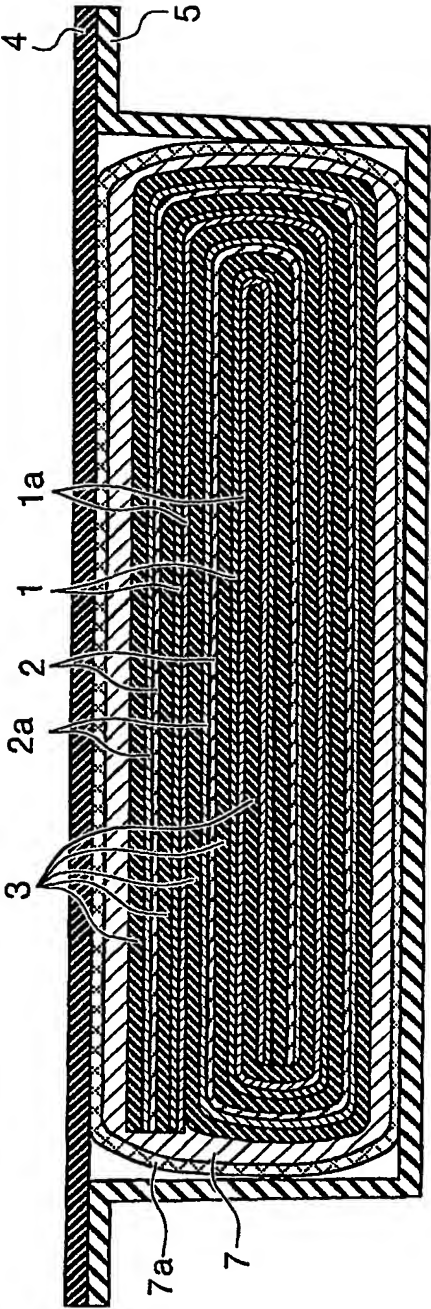
第 2 3 図



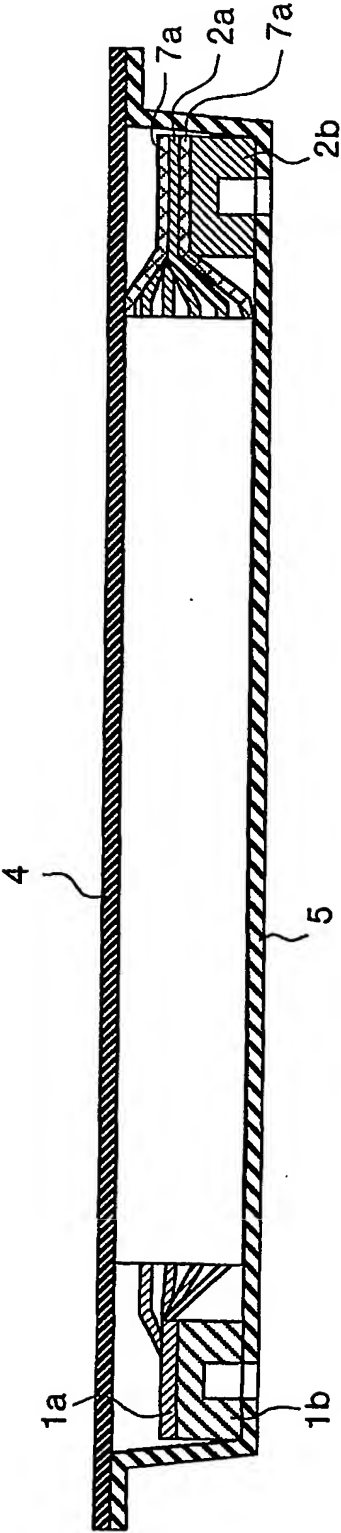
第 2 4 図



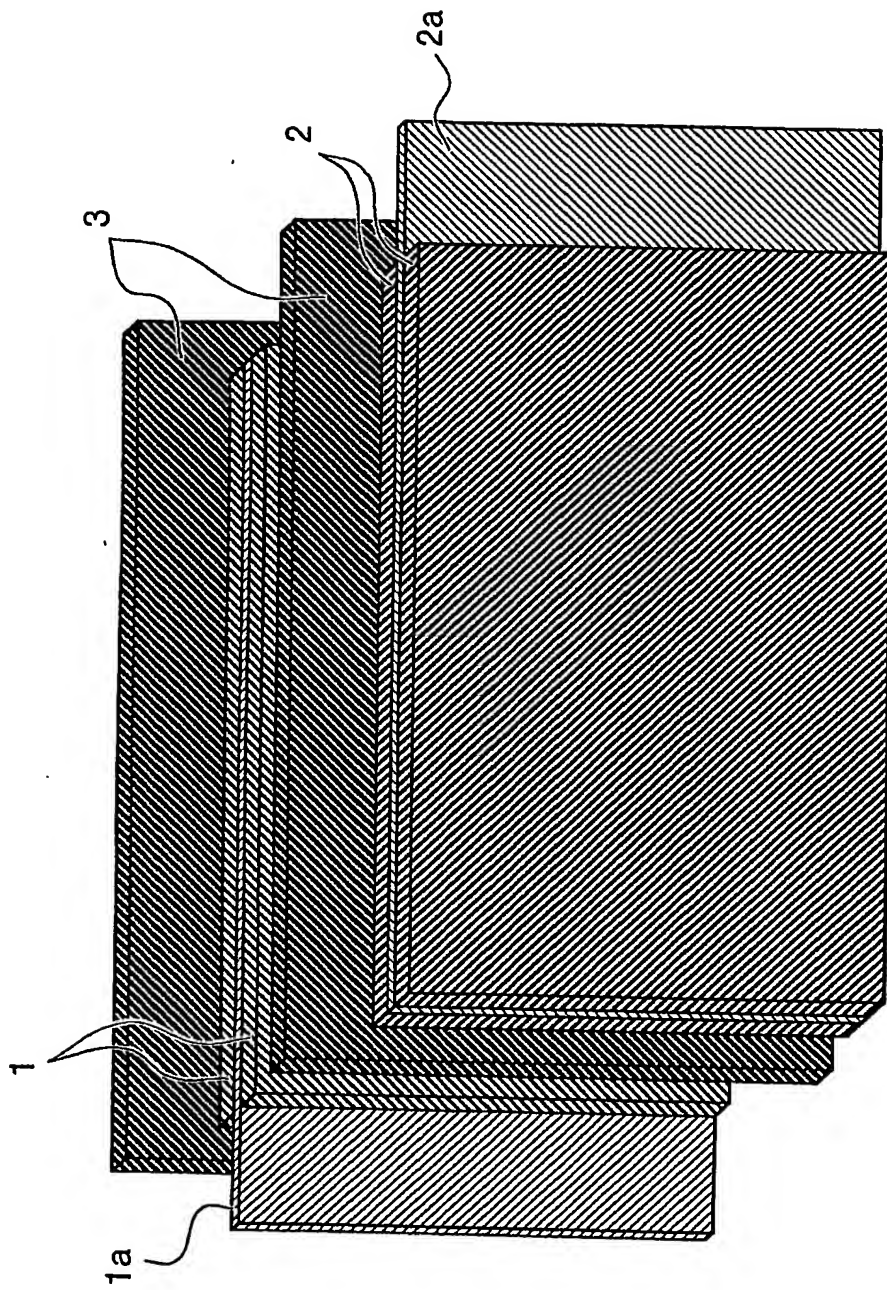
第 2 5 図



第 2 6 図

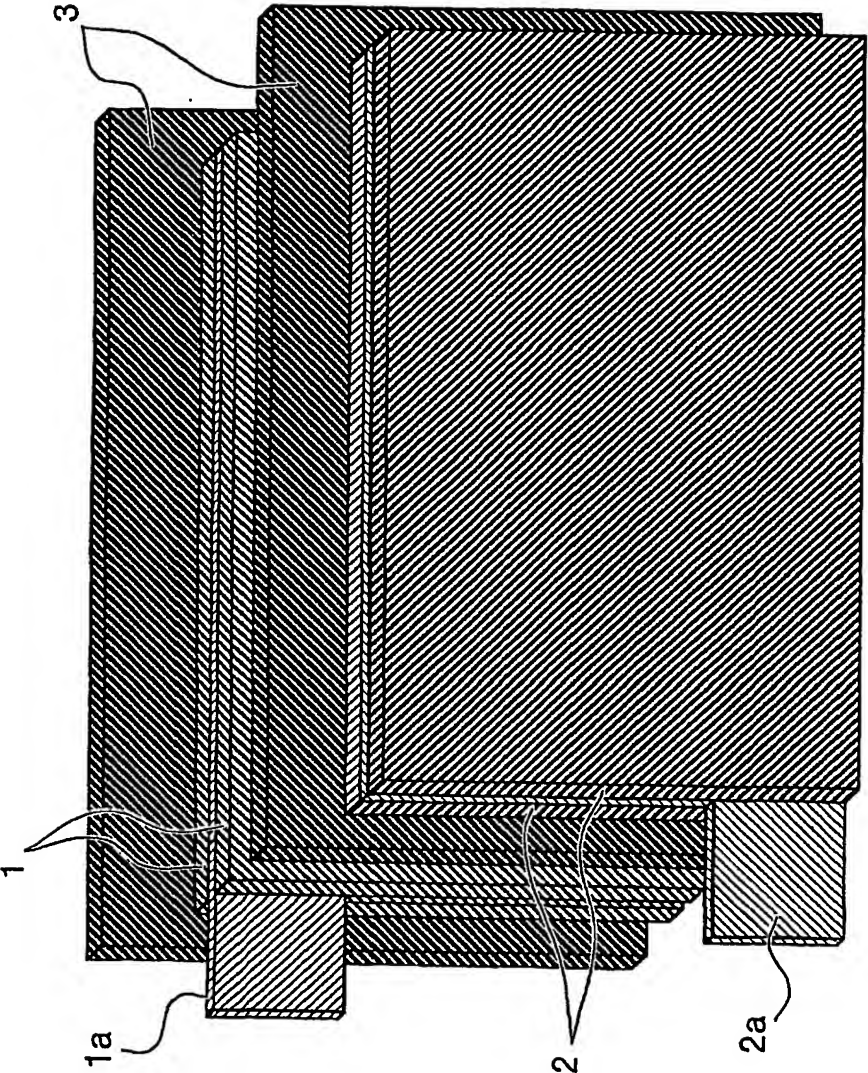


第 2 7 図

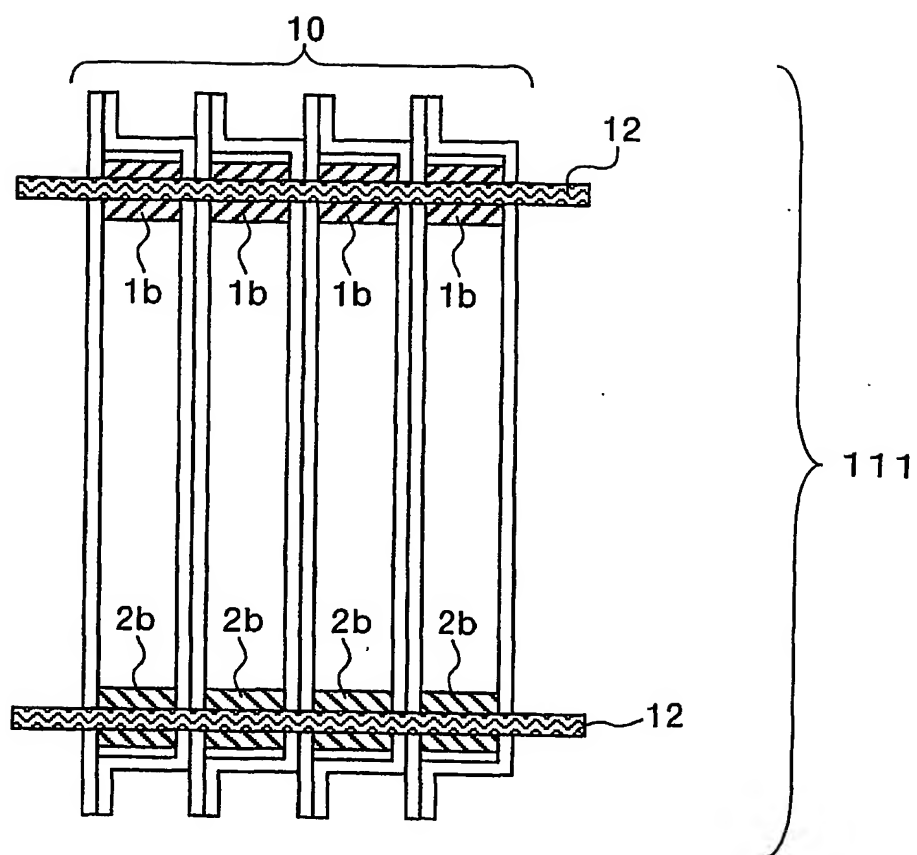




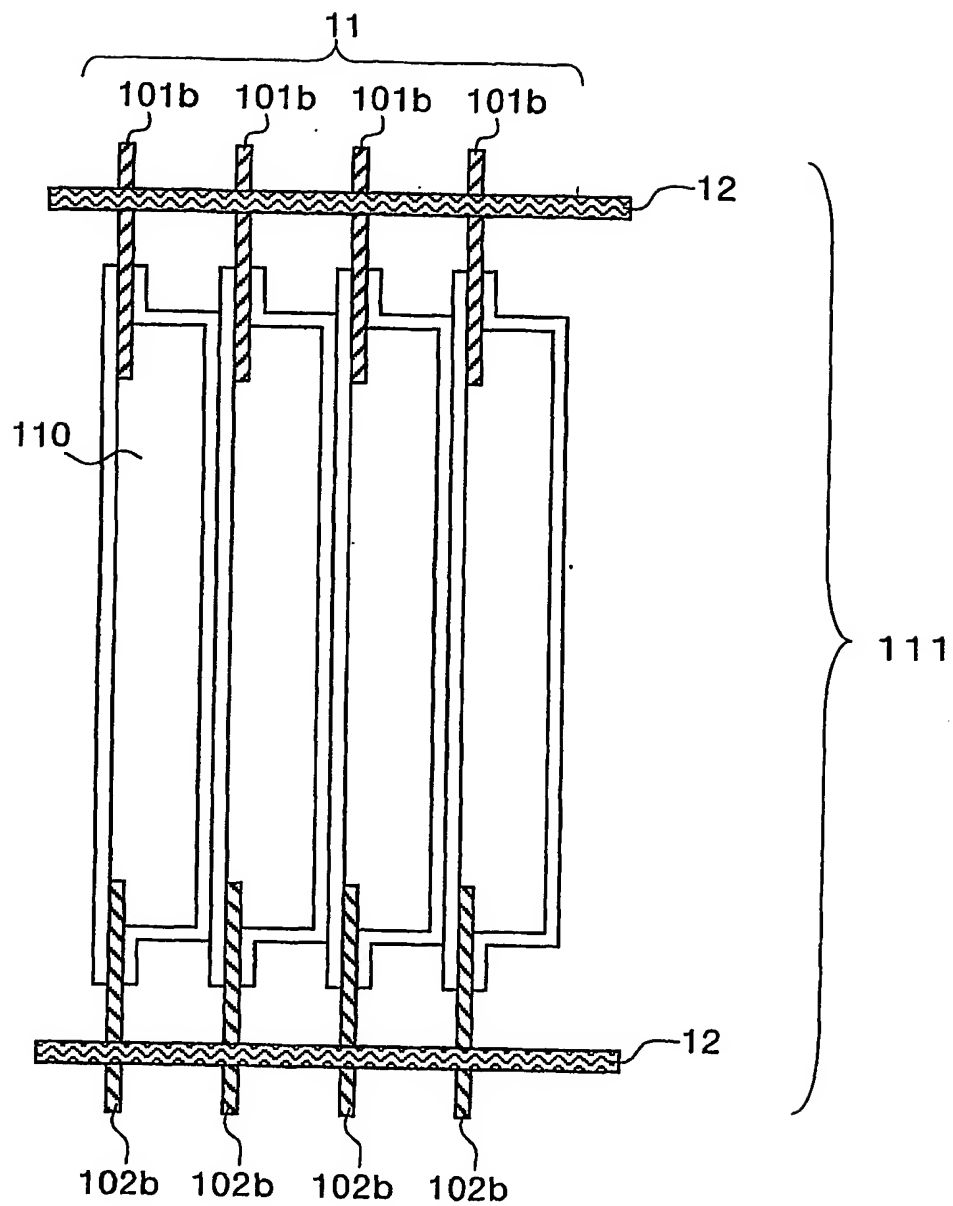
第 2 8 図



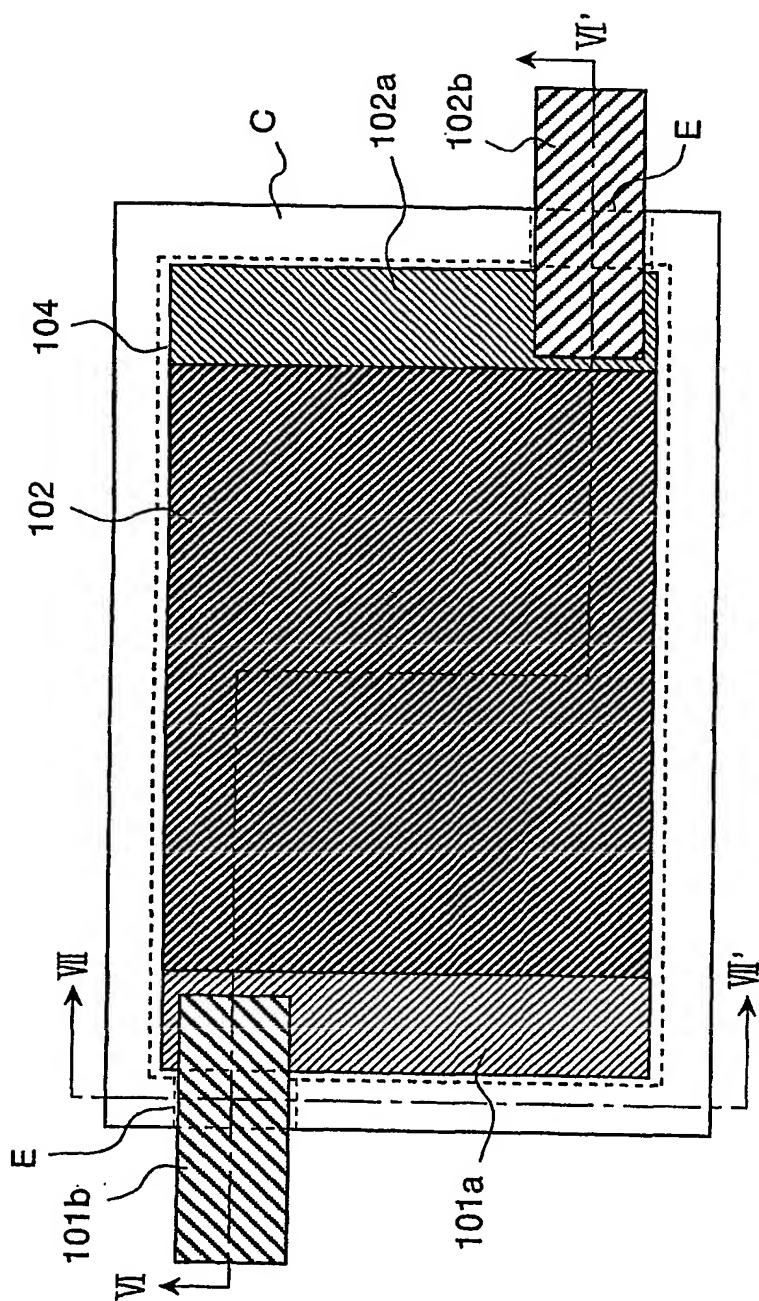
第 2 9 図



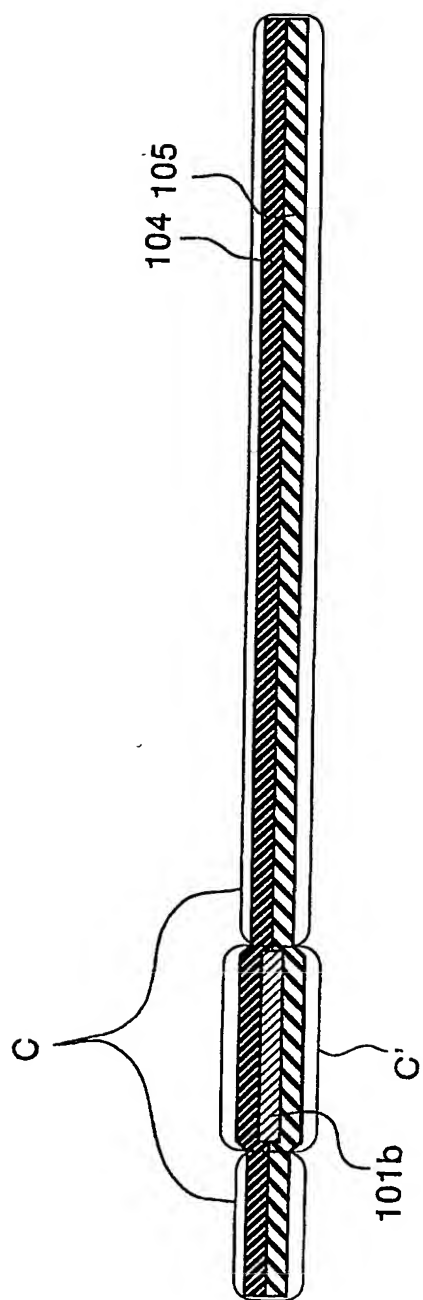
第 3 0 図



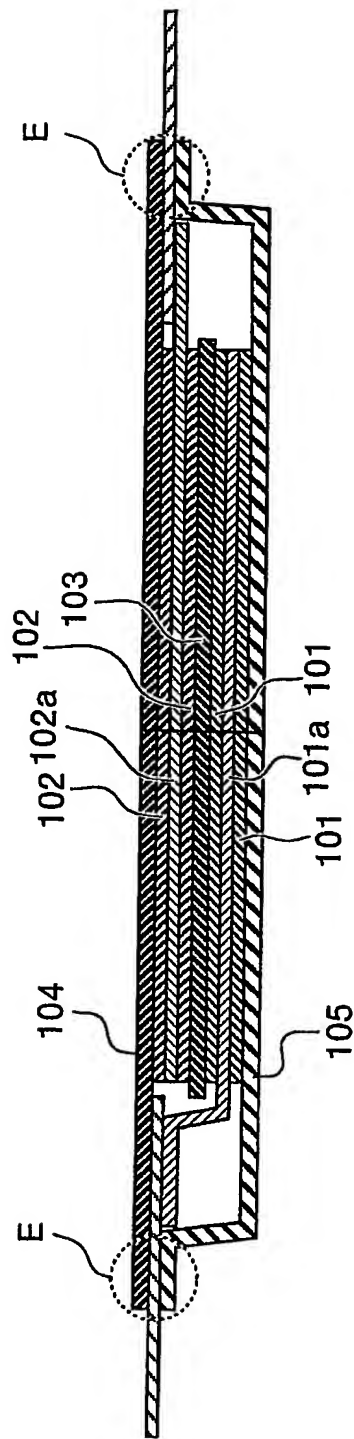
第 3 1 図



第 3 2 図



第 3 3 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/16645

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M2/06, 2/30, 4/02, 4/60, 10/40.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M2/06, 2/30, 4/02, 4/60, 10/40.

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-250517 A (GS Merukotekku Kabushiki Kaisha), 04 September, 2001 (04.09.01), Figs. 1, 2 (Family: none)	1-5, 9 6-8
X Y	JP 2001-185123 A (Kyocera Corp.), 06 July, 2001 (06.07.01), Claims 1, 2; Par. Nos. [0023], [0024]; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-5, 9 6-8
X Y	EP 1089362 A1 (Canon Inc.), 04 April, 2001 (04.04.01), Claims 1 to 25; Fig. 1 & JP 2001-167744 A	1-5, 9 6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
06 April, 2004 (06.04.04)

Date of mailing of the international search report  
27 April, 2004 (27.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16645

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-345604 A (Hitachi, Ltd.), 14 December, 1999 (14.12.99), Claims 1 to 10; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-5, 9 6-8
X Y	JP 9-259860 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 03 October, 1997 (03.10.97), Claims 1 to 4; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-5, 9 6-8
X Y	JP 9-63550 A (Sony Corp.), 07 March, 1997 (07.03.97), Claims 1 to 4; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-5, 9 6-8
X Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 73663/1988 (Laid-open No. 176361/1990) (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 December, 1989 (15.12.89), Claims 1, 2; Figs. 3, 4 (Family: none)	1-5, 9 6-8
X Y	JP 2002-50337 A (Mitsubishi Electric Corp.), 15 February, 2002 (15.02.02), Claims 1 to 12; Figs. 1 to 14 (Family: none)	1, 9 6-8
Y	JP 8-162163 A (Kanebo, Ltd.), 21 June, 1996 (21.06.96), Claims 1 to 3; Par. No. [0022] (Family: none)	6-8
Y	JP 5-28986 A (Kanebo, Ltd.), 05 February, 1993 (05.02.93), Claim 1; Par. No. [0014] (Family: none)	6-8



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16645

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
(See extra sheet.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16645

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet (1)

As will be described below, the International Searching Authority found multiple inventions in this international application.

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. The inventions of claims 1-9 are linked only by the technical feature of claim 1.

However, this technical feature of claim 1 cannot be a special technical feature since it is publicly known as disclosed in documents 1-8 listed below.

Therefore, among the group of inventions of claims 1-9, there exists no special technical feature so linking the inventions as to form a single general inventive concept. Consequently, it appears that claims 1-9 do not satisfy the requirement of unity of invention.

Next, the number of inventions of the claims in the international application so linked as to form a single general inventive concept, namely, the number of inventions will be examined. There are four dependent claims 2, 5, 6, 9 referring to claim 1. Among these claims, there exists no special technical feature common to the claims other than the technical feature of claim 1.

Without making any detail examination of the other dependent claims, there are at least four inventions in this application.

- A: Claim 2 referring to claim 1 and its dependent claims
- B: Claim 5 referring to claim 1 and its dependent claims
- C: Claim 6 referring to claim 1 and its dependent claims
- D: Claim 9 referring to claim 1

## [List of Documents]

1. JP 2001-250517 A (GS Merukotekku Kabushiki Kaisha),  
04 September, 2001 (04.09.01)
2. JP 2001-185123 A (Kyocera Corp.),  
06 July, 2001 (06.07.01)
3. EP 1089362 A1 (Canon Inc.),  
04 April, 2001 (04.04.01)
4. JP 11-345604 A (Hitachi, Ltd.),  
14 December, 1999 (14.12.99)
5. JP 9-259860 A (Toshiba Battery Co., Ltd.),  
03 October, 1997 (03.10.97)
6. JP 9-63550 A (Sony Corp.),  
07 March, 1997 (07.03.97)
7. Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 73663/1988 (Laid-open No. 176361/1990) (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),  
15 December, 1989 (15.12.89)
8. JP 2002-50337 A (Mitsubishi Electric Corp.),  
15 February, 2002 (15.02.02)

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/16645

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup>. H01M 2/06, 2/30, 4/02, 4/60, 10/40

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup>. H01M 2/06, 2/30, 4/02, 4/60, 10/40

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-250517 A, (ジーエス・メルコテック株式会社), 2001.09.04 図1, 2など (ファミリーなし)	1-5, 9 6-8
X Y	JP 2001-185123 A, (京セラ株式会社), 2001.07.06 請求項1, 2, 段落0023, 0024, 図1-4 (ファミリーなし)	1-5, 9 6-8
X Y	EP 1089362 A1, (キャノン株式会社), 2001.04.04 claims1-25, FIG.1 & JP 2001-167744 A	1-5, 9 6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.04.04

国際調査報告の発送日

27.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-345604 A, (株式会社日立製作所), 1999. 12. 14 請求項1-10、図1-6 (ファミリーなし)	1-5, 9 6-8
X Y	JP 9-259860 A, (東芝電池株式会社), 1997. 10. 03 請求項1-4、図1-5 (ファミリーなし)	1-5, 9 6-8
X Y	JP 9-63550 A, (ソニー株式会社), 1997. 03. 07 請求項1-4、図1-6 (ファミリーなし)	1-5, 9 6-8
X Y	日本国実用新案登録出願63-73663号 (日本国実用新案登録出願公開 1-176361号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録したマ イクロフィルム, (松下電器産業株式会社), 1989. 12. 15 実用新案登録請求の範囲第1, 2項、図3, 4 (ファミリーなし)	1-5, 9 6-8
X Y	JP 2002-50337 A, (三菱電機株式会社), 2002. 02. 15 請求項1-12、図1-4 (ファミリーなし)	1, 9 6-8
Y	JP 8-162163 A, (鐘紡株式会社), 1996. 06. 21 請求項1-3、段落0022 など (ファミリーなし)	6-8
Y	JP 5-28986 A, (鐘紡株式会社), 1993. 02. 05 請求項1、段落0014 など (ファミリーなし)	6-8

## 第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

## 第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

別紙参照のこと

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるため、特別の技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲第1項―第9項に記載されている発明は、何れも請求の範囲第1項に記載されている事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、上述の請求の範囲第1項に記載されている技術的事項については、下記の文献1―8に記載されているように公知であるから、当該技術的事項は、特別な技術的事項とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲第1項―第9項に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求の範囲第1項―第9項に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の数、すなわち、発明の数につき検討するに、請求の範囲第1項を直接引用する従属項は、第2項、第5項、第6項、第9項の4つであり、かつ、これら4つの請求の範囲各項の間で、請求の範囲第1項以外の何らかの共通する特別の技術的事項は見いだせない。

してみれば、他の従属請求項について詳細な検討をするまでもなく、

A: 第1項を引用する第2項及び従属項

B: 第1項を引用する第5項及び従属項

C: 第1項を引用する第6項及び従属項

D: 第1項を引用する第9項

の、少なくとも4つの発明が記載されていることは明らかである。

## [文献一覧]

1. JP 2001-250517 A, (ジーエス・マルコテック株式会社), 2001. 09. 04
2. JP 2001-185123 A, (京セラ株式会社), 2001. 07. 06
3. EP 1089362 A1, (キャノン株式会社), 2001. 04. 04
4. JP 11-345604 A, (株式会社日立製作所), 1999. 12. 14
5. JP 9-259860 A, (東芝電池株式会社), 1997. 10. 03
6. JP 9-63550 A, (ソニー株式会社), 1997. 03. 07
7. 日本国実用新案登録出願63-73663号 (日本国実用新案登録出願公開1-176361号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録したマイクロフィルム, (松下電器産業株式会社), 1989. 12. 15
8. JP 2002-50337 A, (三菱電機株式会社), 2002. 02. 15